# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

## (12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



## 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 1. März 2001 (01.03.2001)

**PCT** 

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/13884 A2

(51) Internationale Patentkiassifikation7:

(DE). ENGESSER, Jacqueline [DE/DE]; Schlossgasse 4, 67071 Ludwigshafen (DE). WITTELER, Helmut [DE/DE]; Birkenstrasse 9, 67259 Beindersheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen:

(22) Internationales Anmeldedatum:

PCT/EP00/08220

23. August 2000 (23.08.2000)

A61K 9/00

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(25) Eigreichungssprache:

Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, RO, SL, US.

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Augaben zur Priorität: 199 40 642.1 26. August 1999 (26.08.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme

Veröffentlicht:

 Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Bertchts.

von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

DE/DE]; *2*:

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DAUSCH, Wilma, M. [DE/DE]; Paul-Münch-Strasse 6, 67117 Limburgerhof

(54) Title: COSMETIC AND/OR PHARMACEUTICAL PREPARATIONS WITH POLYMERS CONTAINING POLYSILOX-ANES AND THE USES THEREOF

(54) Bezeichnung: KOSMETISCHE UND/ODER PHARMAZEUTISCHE ZUBEREITUNGEN ENTHALTEND POLYSILO-XANHALTIGE POLYMERISATE UND DEREN VERWENDUNG

XANMALITUE FOLL MILEUM STATES AND ANALITUE FOLLOWING STATES AND ANALITUE FOR ANALITUE FOLLOWING STATES AND ANALITUE FOR ANALITUE FO

(57) Zusammen fassung: Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen enthaltend wasserlösliche oder wasserdispergierbare polysiloxanhaltige Polymerisate und weitere Polymere und/oder UV-Lichtschutzfilter. Sie betrifft weiterhin die Verwendung dieser Zubereitungen sowie die der polysiloxanhaltigen Polymerisate.



Kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen enthaltend polysiloxanhaltige Polymerisate und deren Verwendung

### 5 Beschreibung

30

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen enthaltend wasserlösliche oder wasserdispergierbare polysiloxanhaltige Polymerisate und weitere 10 Polymere und/oder UV-Lichtschutzfilter. Sie betrifft weiterhin

O Polymere und/oder UV-Lichtschutzfilter. Sie betrifft weiterhin die Verwendung dieser Zubereitungen sowie die der polysiloxanhaltigen Polymerisate.

Polymere mit filmbildenden Eigenschaften werden für kosmetische 15 und/oder pharmazeutische Zubereitungen verwendet und eignen sich insbesondere als Zusatzstoffe für Haar- und Hautkosmetika.

In kosmetischen Zubereitungen für die Haut können Polymere besondere Wirkung entfalten. Die Polymere können unter anderem 20 zur Feuchthaltung und Konditionierung der Haut und zur Verbesserung des Hautgefühls beitragen. Die Haut wird glatter und geschmeidiger.

In kosmetischen Zubereitungen für das Haar werden Polymere zur 25 Festigung, Strukturverbesserung und Formgebung der Haare verwendet. Sie erhöhen die Kämmbarkeit und verbessern den Griff des Haares. Diese Haarbehandlungsmittel enthalten im Allgemeinen eine Lösung des Pilmbildners in einem Alkohol oder einem Gemisch aus Alkohol und Wasser.

Eine Anforderung an Haarbehandlungsmittel ist es, dem Haar unter anderem Glanz, Flexibilität und natürlichen, angenehmen Griff zu verleihen.

- 35 Es ist bekannt, Vinyllactam-Homo- und Copolymere oder carboxylatgruppenhaltige Polymere einzusetzen. Das gewünschte Eigenschaftsprofil wie starke Festigung bei hoher Luftfeuchtigkeit, Elastizität, Auswaschbarkeit vom Haar und Verträglichkeit mit den übrigen Formulierungskomponenten wird durch Copolymerisation einer Kombi-40 nation von hydrophoben, elastifizierenden und Carboxylgruppen
- 40 nation von hydrophoben, elastifizierenden und Carboxylgruppen enthaltenden Monomeren erzielt.

Der Griff, der mit diesen Polymeren gefestigten Frisuren ist allerdings unangenehm stumpf und unnatürlich. Die Zugabe von 45 Weichmachern verbessert zwar den Griff solcher Frisuren, reduziert aber gleichzeitig die Festigungswirkung.

Häufig werden Polysiloxane eingesetzt, die aber mit polaren Polymeren nicht verträglich sind und oft weitere Zusätze verlangen, um überhaupt formuliert werden zu können. Entmischungen können sowohl während der Lagerung der Formulierung als auch während 5 des Gebrauchs zu Problemen führen.

Um Entmischungen zu verhindern, hat es daher nicht an Versuchen gefehlt, Polysiloxangruppen kovalent an das Polymer zu binden. In EP-A 408 311 werden Propfcopolymere mit einer Kohlenstoffhaupt10 kette beschrieben, an die Polydimethylsiloxan-Seitenketten gebunden sind. Es werden nur Polymere beschrieben, die mit Hilfe ungesättigter Monomere, die eine Polysiloxankette tragen, hergestellt werden. Pfropfcopolymere mit einer Kohlenstoffhauptkette, an die Polydimethylsiloxan-Seitenketten gebunden sind,
15 werden nicht beschrieben.

EP-A 670 342 beschreibt die Verwendung alkoxylierter Silikone in Haarpflegemitteln. Die Verwendung von Polymerisaten aus ungesättigten Verbindungen in Haarpflegemitteln wird nicht offenbart.

20 Die Verwendung alkoxylierter Silikone als Zusatz zu handelsüblichen Haarfestiger-Polymeren verbessert zwar deren Griff, führt aber gleichzeitig zu verringerter Festigungswirkung.

Die europäischen Patentschriften EP-A 412 704 und EP-A 412 707

25 beschreiben Polysiloxangruppen in Form von Makromonomeren mit
Molmassen von 1000 bis 50 000, die mit üblichen hydrophoben und
hydrophilen Monomeren polymerisiert werden. Die Synthese dieser
Monomeren ist außerordentlich aufwendig. Aus den Polymeren können
nicht umgesetzte Makromonomere und deren unreaktive Verunreini30 gungen aufgrund ihres hohen Molekulargewichtes kaum abgetrennt
werden. Sie stellen ein toxikologisches und allergenes Risiko
dar. Darüber hinaus sind die erhaltenen Copolymeren, um eine gute
Wirkung zu erzielen, oft nur in Kombination mit weiteren Polymeren, Carriern und weiteren Hilfsstoffen zu formulieren, wie die
35 o.g. Patentschriften lehren.

DE 42 40 108 beschreibt polysiloxanhaltige Bindemittel, die sich als schmutzabweisende Überzüge, insbesondere als anti-Graffiti- Überzüge eignen. Diese Bindemittel sind jedoch lackartig und 40 eignen sich nicht für kosmetische Zwecke.

WO 99/04750 beschreibt Polymere die durch radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart von polyalkylenoxid-haltigen Silikonderivaten erhältlich sind.

ħ.

Ein Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung eines Polymerisates, das erhältlich ist durch radikalische Polymerisation eines Monomerengemisches aus

- 5 (a) ethylenisch ungesättigten Monomeren und
  - (b) polyalkylenoxid-haltigen Silikonderivaten

in pharmazeutischen Zubereitungen.

10

Feste pharmazeutische Darreichungsformen wie Tabletten, Kapseln, Pellets, Granulate, Kristalle etc. werden aus sehr unterschied-lichen Gründen gecoatet, d.h. mit einem Filmüberzug versehen. So kann beispielsweise ein schlechter Geruch oder Geschmack maskiert 15 sowie die Schluckbarkeit verbessert werden. Die Stabilität des Wirkstoffes kann durch das Coating erhöht werden, indem weniger Wasserdampf und Sauerstoff an das Tabletteninnere gelangt. Die Darreichungsformen sehen besser aus und können durch die Einarbeitung von Farbstoffen besser unterschieden werden. Darüber 20 hinaus läßt sich insbesondere die Freisetzungsgeschwindigkeit des Wirkstoffes durch den Filmüberzug einstellen.

Generell unterscheidet man Instant-Release-Formen und Retardbzw. Slow-Release-Formen.

Bei Instant-Release-Formen sollen der Zerfall der Tablette und die Freisetzung des Wirkstoffs aus der Darreichungsform nach Möglichkeit nicht durch das Coating beeinflußt werden, deshalb muß sich der Filmüberzug schnell im Magensaft auflösen. Daneben muß er über gute Filmeigenschaften verfügen. Die Zugfestigkeit und die Reißdehnung sollten hoch sein, damit der Filmüberzug mechanischen Einwirkungen standhält, wie sie bei der pharmazeutischen Verarbeitung – insbesondere der Konfektionierung – und auch während des Versandes bzw. der Lagerung auftreten.

Ein häufig eingesetztes Produkt für das Coaten von Instant-Release-Tabletten ist Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC). Hydroxypropylmethylcellulose weist in wäßriger Lösung bei zunehmender Konzentration einen steilen Viskositätsanstieg auf. 40 Ein ähnliches Verhalten zeigt auch Hydroxypropylcellulose (HPC).

Da die Filmbildnerlösung beim Coaten von Tabletten fein zerstäubt werden muß und die gebildeten Tröpfchen die Oberfläche der Tabletten gut benetzen und auch gut spreiten müssen, darf die Viskosität eine gewisse Grenze (zwischen 150 und 250 mPas), die abhängig ist von der Art der Sprühdüse und des Gerätes, nicht

überschreiten. Deshalb können im Falle von HPMC nur verhältnismäßig niedrige Filmbildnerkonzentrationen eingesetzt werden.

Als Empfehlung für die Konzentration von Pharmacoat® 606
5 (Fa. Shin-etsu) werden in der Literatur 5 bis 7 Gew.-% angegeben (Pharmaceutical Coating Technology, edited by Graham Cole, Taylor and Francis Ltd. 1995 und Technische Merkblätter der Hersteller) Diese geringe Sprühkonzentrationen bedingen relativ lange Verarbeitungszeiten und damit hohe Kosten.

10

Filmtabletten und Kern.

Darüber hinaus zeigt Hydroxypropylmethylcellulose weitere Nachteile u.a. im Benetzungsverhalten, in der Adhesivität auf der Tablettenoberfläche, im Pigmentbindevermögen, in den mechanischen Eigenschaften der Filme, in der Hygroskopizität sowie in der Permeabilität gegenüber Wasserdampf und Sauerstoff, in der Auflösungsgeschwindigkeit und in der Zerfallszeitdifferenz zwischen

Die geringe Elastizität der Filme aus Hydroxypropylmethyl20 cellulose führt häufig dazu, daß die Filmtabletten bei feuchter
Lagerung infolge der Quellung des Kerns aufreißen. Auch der Einsatz von Weichmachern ergibt keine nennenswerten Verbesserungen
dieses Problems. Er kann vielmehr zu klebrigen Filmen und durch
Migration zu Veränderungen der Tabletteneigenschaften führen.

25

Orale Arzneiformen mit einer Arzneistofffreigabe über einen längeren Zeitraum mit dem Ziel der Wirkungsverlängerung der aktiven Komponente (allgemein Retardarzneiformen) gewinnen zunehmend an Bedeutung. Mit ihr sind eine verbesserte Patienten30 compliance durch eine reduzierte Einnahmefrequenz, eine Verringerung von Nebenwirkungen durch Vermeidung von Plasmaspitzen, gleichmäßigere Blutspiegel des Arzneistoffs sowie die Vermeidung von lokalen Irritationen vorteilhaft verbunden. Neben der Formulierung von arzneistoffhaltigen Kernen, die mit einem wasser35 unlöslichen aber semipermeablen bzw. porenhaltigen Film überzogen wurden, durch die der Arzneistoff diffundiert, kann die Steuerung und Verlängerung der Freisetzung durch die Einbettung des Arzneistoffes in Matrices erreicht werden. Weiterhin ist der Einsatz von Ionenaustauscherharzen und therapeutischen Systemen (z.B.

Besonders die Einbettung des Arzneistoffs in Hydrokolloidmatrices bietet die Vorteile einer einfachen und preiswerten Herstellung und einer hohen Arzneimittelsicherheit, da Dose Dumping Effekte 45 nicht auftreten können. Die hierfür in der Regel eingesetzten Hilfsstoffe wie Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC), Hydroxypropylcellulose, Alginsäure bzw. Alginate sowie Xanthan besitzen Anwendungsnachteile. Hier sind zu nennen: Mangelnde Fließeigenschaften, die eine Direkttablettierung erschweren, eine Abhängigkeit der Arzneistofffreigabe von der Osmolarität (Salzgehalt) und
vom pH-Wert des Freisetzungsmediums. Dies gilt ebenso für HPMC
5 wie für Hydroxypropylcellulose, Kanthan und Alginate. Die Verwendung von Kanthan führt ferner zu Tabletten mit geringer Härte,
die Direkttablettierung von Alginaten resultiert in Preßlingen
mit nur noch geringen retardierenden Eigenschaften (max. 8 h).
Die natürlichen Quellstoffe (z.B. Alginate) besitzen insgesamt
10 eine starke Chargenvariabilität.

Bindemittel werden in pharmazeutischen Darreichungsformen eingesetzt, um die Verarbeitbarkeit und die mechanische Festigkeit zu erhöhen. Sie werden üblicherweise in Tabletten, Granulaten 15 und Pellets eingesetzt und führen zu verbesserter Fließfähigkeit, höherer Bruchfestigkeit und geringerer Friabilität.

Die derzeit verwendeten Bindemittel wie Maltodextrin oder Polyvinylpyrrolidone führen häufig zu nicht zufriedenstellenden
20 Bruchfestigkeiten und Priabilitäten. Andere Bindemittel wie Stärkekleister und Hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) lassen sich aufgrund ihrer hohen Viskosität nur niedrigkonzentriert einsetzen.

- 25 Weiterhin werden filmbildende Hilfsstoffe in Lösungen und Sprays eingesetzt, die auf der Haut oder Schleimhaut aufgebracht oder auch dem Körper systemisch zugeführt werden. Beispiele hierfür sind Zubereitungen für die Wundbehandlung, Sprayverbände aber auch Zubereitungen zur Applikation auf intakter Haut bzw.
- 30 Schleimhaut. Dabei wird die Haut durch einen Film geschützt und die Wirkstoffe können in bzw. durch die Haut dringen.

Bei transdermalen therapeutischen Systemen und bei Wundpflastern ist ebenfalls wie bei den oben genannten Darreichungsformen eine 35 hohe Plexibilität erforderlich, die die derzeit zur Verfügung stehenden Produkte nicht aufweisen. Der Einsatz von möglichen Weichmachern zur Erreichung der notwendigen Flexibilität ist aus toxikologischen und pharmakologischen Gründen nicht erwünscht.

40 Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polymerisate als Überzugsmittel, Bindemittel und/oder Filmbildner in pharmazeutischen Zubereitungen bereitzustellen, die die oben genannten Nachteile nicht aufweisen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß sich die erfindungsgemäßen Polymerisate zur Verwendung in pharmazeutischen Zubereitungen eignen.

- 5 Sie eignen sich insbesondere als Überzugsmittel, Bindemittel und/oder Filmbildner in pharmazeutischen Zubereitungen. Sie eignen sich insbesondere in oralen pharmazeutischen Zubereitungen als Matrix für die Wirkstofffreisetzung.
- 10 Die erfindungsgemäßen Polymerisate können in einer Vielzahl von pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt werden.

Beispielsweise können genannt werden als überzogene Zubereitungen Filmtabletten, Filmmikrotabletten, Dragees, überzogene Pastillen, Kapseln, Kristalle, Granulate oder Pellets.

Bei bindemittelhaltige Zubereitungen handelt es sich um beispielsweise Tabletten, Mikrotabletten, Kerne, Granulate oder Pellets.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Polymere zur Herstellung von Lösungen und Sprays verwendet werden, die, auf Haut oder Schleimhaut aufgebracht, einen Film ausbilden. Bedingt durch die enorme Dehnbarkeit und Adhäsivität haften die Filme lange auf der Haut oder Schleimhaut. Die Applikationsfrequenz kann so reduziert werden und der Tragekomfort ist erhöht. Beispiele hierfür sind Sprühverbände für Wunden, Desinfektionssprays, Lösungen mit Mycostatica, Mundsprays oder -lösungen mit Antibiotika etc.. Aufgrund der Flexibilität ist auch der Einsatz bei transdermalen therapeutischen Systemen vorteilhaft.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate benetzen leicht lipophile Oberflächen und besitzen hervorragende Schutzkolloideigenschaften. Eingearbeitet in Suspensionen und Emulsionen lagern sie sich an die Teilchen der dispersen Phase und stabilisieren diese. Sie können daher als Benetzungshilfsmittel und Stabilisatoren in dispersen Systemen verwendet werden.

Durch Wechselwirkung mit schwer wasserlöslichen Arzneistoffen verbessern sie deren Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit, wodurch Resorbierbarkeit und Bioverfügbarkeit der Arzneistoffe verbessert werden. Diese vorteilhafte Wirkung zeigt sich beispielsweise bei den Darreichungsformen, bei denen der Wirkstoff nicht gelöst vorliegt, wie z.B. Tabletten, Granulate, Suspensionen etc..

Die erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate können gegebenenfalls auch in Kombination mit anderen Hilfsstoffen zusammen mit
Wirkstoffen zu Polymer-Wirkstoffschmelzen verarbeitet werden, die
entweder zu Arzneistoffen extrudiert und kalandriert werden oder
nach der Extrusion zu Granulaten oder Pulvern zerteilt werden und
erst anschließend in Arzneiformen verarbeitet werden, beispielsweise zu Tabletten verpreßt werden. Dabei bringen die erfindungsgemäßen Polymerisate die bereits oben aufgeführten Eigenschaften
in die Zubereitungen ein.

10

40

In verschiedenen pharmazeutischen Zubereitungen können die erfindungsgemäßen Polymerisate folgende Funktionen hervorragend erfüllen:

- 15 Dispergierhilfsstoff, Suspendierhilfsstoff, Benetzungsmittel, Solubilisator für schwerlösliche Arzneistoffe, Emulgator, Kristallisationsinhibitor, Anticakinghilfsstoff, Schutzkolloid, Bioadhäsivum zur Verlängerung und Intensivierung des Kontaktes mit der Schleimhaut, Spreithilfsmittel, Viskositätsregulator,
- 20 Hilfsstoff zur Herstellung von festen Lösungen mit Arzneistoffen, Hilfsstoff zur Einstellung der Wirkstofffreisetzung in Retardformulierungen.

Die in Wasser nicht oder nur gering löslichen aber dispergier-25 baren erfindungsgemäßen Polymerisate können auch als Retardierungspolymere sowie als Klebstoffe für Wirkstoffpflaster verwendet werden.

Bei der Verwendung zur Herstellung von Suppositorien und Vaginal-30 globuli gewährleisten die Polymerisate einerseits die Flexibilität der Darreichungsform und fördern andererseits den Zerfall und die Wirkstoffauflösung und sie kleiden die Schleimhaut mit einem wirkstoffhaltigen Film aus, der die Resorption verstärkt.

- 35 Tabletten quellen in Abhängigkeit von den verwendeten Hilfsund Wirkstoffen, der Lagerzeit und den Lagerbedingungen, wie
  Temperatur und Feuchtigkeit, unterschiedlich stark. Ein starrer
  Filmüberzug erleidet bei Quellung des Kernes Risse. Deshalb ist
  die Elastizität von Filmbildnern eine wichtige Größe.
  - Die Polymerisate können in reiner Form oder aber zusammen mit den üblichen Hilfsstoffen auf den wirkstoffhaltigen Kern appliziert werden. Übliche Hilfsstoffe sind z.B. Farbpigmente zur Einfärbung, Weißpigmente, wie Titandioxid, zur Erhöhung der Deck-
- 45 kraft, Talkum und Siliciumdioxid als Antiklebemittel, Polyethylenglykole, Glycerin, Propylenglykol, Triacetin, Triethylcitrat als Weichmacher und verschiedene oberflächenaktive Stoffe,

wie Natriumlaurylsulfat, Polysorbat 80, Pluronics und Cremophore, zur Verbesserung des Benetzungsverhaltens. Die exemplarisch genannten Stoffe stellen keine Begrenzung dar. Es können alle bekanntermaßen für magensaftlösliche Filmüberzüge geeigneten 5 Zusatzstoffe verwendet werden.

Als Überzugsverfahren lassen sich die gebräuchlichen Verfahren, wie das Coaten in der Wirbelschicht oder im Horizontaltrommelcoater, das Tauchschwertverfahren und das Kesselcoating10 verfahren, anwenden. Neben der Anwendung auf Tabletten können
die erfindungsgemäßen Polymere auch für das Coating von
anderen pharmazeutischen Zubereitungen, wie Granulaten, Pellets,
Kristallen oder Kapseln, eingesetzt werden. Die neuen Überzugsmittel werden wie üblich in einer Stärke von 5 bis 200 μm,
15 vorzugsweise 10 bis 100 μm, aufgetragen.

Bei der Verwendung als Bindemittel unterscheidet man je nach Verarbeitungsverfahren zwischen Feucht- und Trockenbindemittel. Letztere werden u.a. bei der Direkttablettierung und bei der Trockengranulation bzw. Kompaktierung verwendet. Hierbei wird das Bindemittel mit dem Wirkstoff und gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen vermischt und anschließend direkttablettiert oder granuliert bzw. kompaktiert.

Im Gegensatz dazu wird bei der Feuchtgranulation die Wirkstoff-Hilfsstoffmischung mit einer Lösung des Bindemittels in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel befeuchtet, die feuchte Masse durch ein Sieb gegeben und anschließend getrocknet. Befeuchtung und Trocknung können dabei auch parallel ablaufen, wie z.B. in der Wirbelschichtgranulation.

Für eine optimale Verarbeitung soll das Bindemittel in Lösung niedrigviskos sein, da viskose Lösungen zu inhomogenen Granulaten führen.

35 Ein Bindemittel soll zu gleichmäßigen, harten, abriebsstabilen Granulaten bzw. Tabletten führen. Insbesondere bei Tabletten kommt der Bruchfestigkeit besondere Bedeutung zu, da sich viele Wirkstoffe schlecht verpressen lassen und somit Tabletten mit unzureichender mechanischer Stabilität ergeben.

Weiterhin soll der Zerfall der Arzneiformen sowie die Freisetzungsgeschwindigkeit der Wirkstoffe durch das Bindemittel nicht nennenswert nachteilig beeinflußt werden.

45 Die gängigsten Bindemittel sind beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Vinylacetat-Vinylpyrrolidon Copolymere, Gelatine,
Stärkekleister, Maltodextrine, hydroxyalkylierte bzw. carboxy-

alkylierte Cellulosederivate, wie Hydroxypropylmethylcellulose, Methylcellulose, Natriumcarboxymethylcellulose sowie natürliche Gummisorten, wie beispielsweise Gummi Arabicum, Pektin oder Alginat.

Viele dieser Bindemittel weisen in Lösung eine hohe Viskosität auf und sind schlecht verarbeitbar. Durch die hohe Viskosität werden die zu granulierenden Pulverteilchen schlecht und ungleichmäßig benetzt, so daß daraus eine zu geringe Granulat-10 festigkeit und eine ungünstige Korngrößenverteilung resultieren.

Viele Bindemittel sind zudem hygroskopisch und quellen bei Wasseraufnahme. Dadurch können sich die Granulat- und Tabletteneigenschaften dramatisch verändern.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die erfindungsgemäßen Polymerisate über ausgezeichnete Bindemittelwirkungen verfügen und zudem in Konzentrationsbereichen von 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% der Gesamtmenge der Formulierung den Zerfall nicht nennenswert beeinflussen. Aufgrund des guten Benetzungsverhaltens kann sich zudem die Freisetzung von schlecht löslichen Wirkstoffen verbessern.

Mit den Polymerisaten als Bindemittel ergeben sich mechanisch außerordentlich stabile und auch über lange Lagerzeiten stabile Granulate bzw. Tabletten.

Der vorliegenden Erfindung lag weiterhin die Aufgabe zugrunde, neuartige Zubereitungen bereitzustellen, die insbesondere eine verbesserte Haar- und Hautpflege ermöglichen.

Von besonderem Interesse war weiterhin die Bereitstellung von Zubereitungen, die eine verbesserte Filmbildung aufweisen. Dies war sowohl für pharmazeutische Zubereitungen als auch für kosmetische Zubereitungen, wie insbesondere UV-Lichtschutzmittel und dekorative Kosmetika, von Interesse. Hierbei sollten zum einen lagerstabile, ohne starke Einschränkungen formulierbare Zubereitungen erhalten werden, zum anderen war eine Verstärkung der Wirkung des pharmazeutischen und/oder kosmetischen Inhaltsstoffes erwünscht.

Insbesondere die anwendungstechnischen Eigenschaften von Haarpflegemitteln sollten verbessert werden.

40

Uberraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgaben gelöst werden durch Zubereitungen, enthaltend mindestens ein Polymerisat, erhältlich durch radikalische Polymerisation eines Monomerengemisches von ethylenisch ungesättigten Monomeren in

10

Gegenwart von polyalkylenoxid-haltigen Silikonen und einem weiteren Polymer.

Ein Gegenstand der Erfindung betrifft Zubereitungen, welche 5 diese Polymerisate und ein weiteres Polymer enthalten, wobei das weitere Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet wird von

Polyvinylpyrrolidonen; Polyvinylcaprolactamen:

10 Polyurethanen;

Copolymeren aus Acrylsäure, Methylmethacrylat, Octylacrylamid, Butylaminoethylmethylacrylat und Hydroxypropylmethacrylat;

Copolymeren aus tert.-Butylacrylat, Ethylacrylat und Meth-

15 acrylsäure;

Copolymeren aus Ethylacrylat und Methacrylsäure; Copolymeren aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat und Acrylsäure;

Copolymeren aus Vinylacetat und Crotonsäure und/oder (Vinyl)-

20 Neodecanoat;

Copolymeren aus Vinylacetat und/oder Vinylpropionat und N-Vinylpyrrolidon.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Zubereitungen, welche 25 die Polymerisate in Kombination mit diesen weiteren Polymeren enthalten unerwartete Eigenschaften aufweisen. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen sind insbesondere hinsichtlich ihrer hautund haarpflegenden Eigenschaften den Zubereitungen des Standes der Technik überlegen. Weiterhin weisen sie sehr gute film-30 bildende und festigende Eigenschaften auf.

Copolymere aus tert.-Butylacrylat, Ethylacrylat und Methacrylsäure (INCI Bezeichnung: Acrylates Copolymer) sind beispielsweise als Handelsprodukt Luvimer<sup>TM</sup> 100 P, Luvimer<sup>TM</sup> 36 D, Luvimer<sup>TM</sup> 30 E 35 (BASF) erhältlich.

Copolymere aus Ethylacrylat und Methacrylsäure (INCI Bezeichnung: Acrylates Copolymer) sind beispielsweise als Handelsprodukte Luviflex<sup>TM</sup> Soft (BASF) erhältlich.

40

Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat und Acrylsäure (INCI Bezeichnung: Acrylates/Acrylamide Copolymer) sind beispielsweise als Handelsprodukte Ultrahold Strong<sup>TM</sup>, Ultrahold 8<sup>TM</sup> (BASF) erhältlich.

11

Polyvinylpyrrolidone (INCI Bezeichnung: FVP) sind beispielsweise unter den Handelsnamen Luviskol K<sup>TM</sup>, Luviskol K 30<sup>TM</sup> (BASF) und PVP K (ISP) erhältlich.

5 Polyvinylcaprolactame (INCI: Polyvinylcaprolactame) sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Luviskol Plus<sup>TM</sup> (BASF) erhältlich.

Copolymere aus Vinylacetat und Crotonsäure (INCI: VA/Crotonate/
10 Copolymer) sind beispielsweise unter den Handelsnamen
Luviset CA 66<sup>TM</sup> (BASF), Resyn<sup>TM</sup> 28-1310 (National Starch)
und Aristoflex<sup>TM</sup> A (Celanese) erhältlich.

Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und (Vinyl)neodecanoate 15 (INCI: VA/Crotonates/Neodecanoate Copolymer) sind beispielsweise unter den Handelsnamen Resyn<sup>TM</sup> 28-2930 (National Starch) und Luviset<sup>TM</sup> CAN (BASF) erhältlich.

Copolymere aus Vinylacetat und N-Vinylpyrrolidon (INCI: PVP/VA)

20 sind beispielsweise unter den Handelsnamen Luviskol VA<sup>TM</sup> (BASF)

und PVP/VA (ISP) erhältlich.

Polyurethane (INCI: Polyurethane -1) sind beispielsweise unter dem Handelsnamen Luviset<sup>TM</sup> FUR erhältlich.

25

Copolymere aus Acrylsäure, Methylmethacrylat, Octylacrylamid, Butylaminoethylmethylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat (INCI: Octylacrylamide/Acrylates/Butylaminoethyl Methacrylate Copolymer) sind beispielsweise unter den Handelsnamen Amphomer<sup>TM</sup> 28-4910 30 und Amphomer<sup>TM</sup> LV-71 (National Starch) bekannt.

Besonders bevorzugt als weiteres Polymer sind diejenigen Copolymere, die Vinylacetat enthalten.

35 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung dieser Zubereitungen in kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft Zubereitungen, 40 welche die Polymerisate und mindestens einen UV-Lichtschutzfilter enthalten sowie deren Verwendung in kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.

Die in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen ein-45 gesetzten Lichtschutzfilter haben die Aufgabe, schädigende Einflüsse des Sonnenlichts auf die menschliche Haut zu verhindern oder zumindest in ihren Auswirkungen zu reduzieren. Daneben

12

dienen diese Lichtschutzfilter aber auch dem Schutz weiterer Inhaltsstoffe vor Zerstörung oder Abbau durch UV-Strahlung. In haarkosmetischen Formulierungen soll eine Schädigung der Keratinfaser durch UV-Strahlen vermindert werden.

Das an die Erdoberfläche gelangende Sonnenlicht hat einen Anteil an UV-B- (280 bis 320 nm) und an UV-A-Strahlung (> 320 nm), welche sich direkt an den Bereich des sichtbaren Lichtes anschließen. Der Einfluß auf die menschliche Haut macht sich besonders bei der UV-B-Strahlung durch Sonnenbrand bemerkbar.

Als ein Maximum der Erythemwirksamkeit des Sonnenlichtes wird der engere Bereich um 308 nm angegeben.

- 15 Zum Schutz gegen UVB-Strahlung sind zahlreiche Verbindungen bekannt, bei denen es sich u.a. um Derivate des 3-Benzyliden-camphers, der 4-Aminobenzoesäure, der Zimtsäure, der Salicylsäure, des Benzophenons sowie des 2-Phenylbenzimidazols handelt.
- 20 Auch für den Bereich zwischen etwa 320 nm und etwa 400 nm, des sogenannten UVA-Bereich, ist es wichtig, Filtersubstanzen zur Verfügung zu haben, da dessen Strahlen Reaktionen bei lichtempfindlicher Haut hervorrufen können. Es ist erwiesen, daß UVA-Strahlung zu einer Schädigung der elastischen und kollagenen
- 25 Fasern des Bindegewebes führt, was die Haut vorzeitig altern läßt, und daß sie als Ursache zahlreicher phototoxischer und photoallergischer Reaktionen zu sehen ist. Der schädigende Einfluß der UVB-Strahlung kann durch UVA-Strahlung verstärkt werden.
- 30 Obwohl im Stand der Technik eine Vielzahl an Zubereitungen mit UV-Lichtschutzfiltern bekannt sind, besteht insbesondere hinsichtlich folgender Eigenschaften ein Bedarf an verbesserten Zubereitungen: Stabilität der Formulierungen, Stabilität der UV-Lichtschutzfilter, Erzielung möglichst hoher Lichtschutzfaktoren
- 35 bei gleichzeitig möglichst geringen Konzentrationen an UV-Lichtschutzfiltern. Die Zubereitung des Standes der Technik weisen insbesondere eine unbefriedigende Haftung der UV-Lichtschutzfilter auf Haut und Haar auf.
- 46 Dies führt dazu, daß ein anhaltender Schutz von Haut und Haar nicht gewährleistet werden kann. Eine Aufgabe bestand daher darin, Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, welche die genannten Nachteile nicht aufweisen. Darüberhinaus sollten die Zubereitungen in gängige Formulierungen problemlos einarbeitbar sein.

13

Diese Aufgaben wurden gelöst durch Zubereitungen, enthaltend

- Polymerisat, erhältlich durch radikalische Polymerisation eines Monomerengemisches aus
  - (a) ethylenisch ungesättigten Monomeren
  - (b) polyalkylenoxid-haltigen Silikonderivaten
- 10 UV-Lichtschutzfilter...

5

Als UV-Lichtschutzfilter können öllösliche organische UV-A-Filter und/oder UV-B-Filter und/oder wasserlösliche organische UV-A-Filter und/oder UV-B-Filter eingesetzt werden. Die Gesamtmenge der UV-Lichtschutzfilter liegt in der Regel bei 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Vorteilhafterweise werden die UV-Lichtschutzfilter so gewählt, 20 daß die Zubereitungen die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen.

Beispielsweise sind zu nennen:

25	Nr.		
	ME.	Stoff	CAS-Nr.
	1	4-Aminobenzoesäure	(=Säure)
	2	3-(4'Trimethylammonium)-benzylidenbornan-2-on-methylsulfat	150-13-0 52793-97-2
30	3	3,3,5-Trimethyl-cyclohexyl-salicylat (Homosalatum)	118-56-9
	4	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Oxybenzonum)	131-57-7
0	5	2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und ihre Kalium-, Natrium- u. Triethanolaminsalze	27503-81-7
	6	3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis(7,7-dimethyl- 2-oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-methansulfonsäure) und ihre Salze	90457-82-2
	7	4-Bis(polyethoxy)amino-benzoesäurepolyethoxy- ethylester	113010-52-9
	8	4-Dimethylamino-benzoesäure-2-ethylhexylester	
	9	Salicylsäure-2-ethylhexylester	21245-02-3
	10	4-Methoxy-zimtsäure-2-isoamylester	118-60-5
<b>\</b>	11	4-Methoxy-zimtsäure-2-ethylhexylester	71617-10-2
-		2-Hydrons 4	5466-77-3
L	12	2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfonsäure- (Sulisobenzonum) und das Natriumsalz	4065-45-6

		49	
10	Nr	. Stoff	CAS-Nr.
	13	3-(4'-Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und Salze	58030-58-6
	14	3-Benzylidenbornan-2-on	16087-24-8
	15	1-(4'-Isopropylphenyl)-3-phenylpropan-1,3-dion	63260-25-9
	16	4-Isopropylbenzylsalicylat	94134-93-7
	17	2,4,6-Trianilin-(o-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin	88122-99-0
	18	3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und ihr Ethylester	104-98-3
	19	Menthyl-o-aminobenzoate oder: 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-2-aminobenzoate	134-09-8
15	20	Glyceryl p-aminobenzoat oder: 4-Aminobenzoesäure-1-glyceryl-ester	136-44-7
	21	2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon (Dioxy- benzone)	131-53-3
20	22	2-Hydroxy-4-methoxy-4-methylbenzophenon (Mexenon)	1641-17-4.
	23	Triethanolamin Salicylat	2174-16-5
	24	Dimethoxyphenylglyoxalsäure oder: 3,4-dimethoxy-phenyl-glyoxal-saures Natrium	4732-70-1
	25	3-(4'Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und seine Salze	56039-58-8
	26	2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon	131-55-5
	27	2,2'-Methylen-bis-[6(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3,-tetramethylbutyl)phenol]	103597-45-1
30		2,2'-(1,4-Phenylen)-bis-1H-benzimidazol-4,6-di- sulfonsäure, Na-Salz	180898-37-7
		2,4-bis-[4-(2-Ethylhexyloxy)-2-hydroxy]phenyl- 6-(4-methoxyphenyl)-(1,3,5)-triazin	187393-00-6
		3-(4-Methylbenzyliden)-campher	36861-47-9
		4-Bis(polyethoxy)paraaminobenzoesäurepoly- ethoxyethylester	113010-52-9
		2,4-Dihydroxybenzophenon	131-56-6
	33	2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon-5 5/-	3121-60-6

Weitere kombinierbare Lichtschutzmittel sind u.a. folgende Verbindungen:

10 HO N N OCH3

20

15

25

Die Liste der genannten UV-Lichtschutz-Filter, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Polymerisaten verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung dieser Zubereitungen in kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen.

Polymerisate

Als geeignete polymerisierbare Monomere (a) werden ethylenisch ungesättigte Monomere verwendet. Dabei können entweder einzelne 5 Monomere oder Kombinationen von zwei oder mehr Monomeren verwendet werden.

Monomere, die mit einer durch freie Radikale initiierten Reaktion polymerisiert werden können sind bevorzugt. Der Begriff
10 ethylenisch ungesättigt bedeutet, daß die Monomere zumindest eine polymerisierbare Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppelbindung besitzen, die mono-, di-, tri-, oder tetrasubstituiert sein kann.

Die ethylenisch ungesättigten Monomere (a) können durch die 15 folgende allgemeine Formel beschrieben werden:

### X-C(0) CR7=CHR6

wobei

20

X ausgewählt ist aus der Gruppe der Reste -OH, -OM, -OR $^8$ , NH $_2$ , -NHR $^8$ , N(R $^8$ ) $_2$ ;

M ist ein Kation ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: Na+, 25 K+, Mg++, Ca++, Zn++, NH4+, Alkylammonium, Dialkylammonium, Trialkylammonium und Tetraalkylammonium;

die Reste R<sup>8</sup> können identisch oder verschieden ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus -H, C1-C40 linear- oder verzweigt30 kettige Alkylreste, N,N-Dimethylaminoethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, Hydroxypropyl, Methoxypropyl oder Ethoxypropyl.

R<sup>7</sup> und R<sup>6</sup> sind unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe 35 bestehend aus: -H, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> linear- oder verzweigtkettige Alkylketten, Methoxy, Ethoxy, 2-Hydroxyethoxy, 2-Methoxyethoxy und 2-Ethoxyethyl.

- Repräsentative aber nicht limitierende Beispiele von geeigneten
  40 Monomeren (a) sind zum Beispiel Acrylsäure und deren Salze, Ester
  und Amide. Die Salze können von jedem beliebigen nicht toxischen
  Metall, Ammonium oder substituierten Ammonium-gegenionen abgeleitet sein.
- 45 Die Ester können abgeleitet sein von  $C_1$ - $C_{40}$  linearen,  $C_3$ - $C_{40}$  verzweigtkettigen, oder  $C_3$ - $C_{40}$  carbocyclischen Alkoholen, von mehrfachfunktionellen Alkoholen mit 2 bis etwa 8 Hydroxylgruppen

wie Ethylenglycol, Hexylenglycol, Glycerin, and 1,2,6-Hexantriol, von Aminoalkoholen oder von Alkoholethern wie Methoxyethanol und Ethoxyethanol oder Polyethylenglykolen.

5 Ferner eignen sich N.N-Dialkylaminoalkylacrylate- und methacrylate und N-Dialkylaminoalkylacryl- und -methacrylamide der allgemeinen Formel (II)

10 
$$R^9$$
  $(R^{10})_x$   $Z - R^{11} - NR^{12}R^{13}$  (II)

15

mit  $R^9 = H$ , Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen,

 $R^{10}$  = H, Methyl,

R<sup>11</sup> = Alkylen mit 1 bis 24 C-Atomen, optional substituiert durch Alkyl,

20  $R^{12}$ ,  $R^{13} = C_1-C_{40}$  Alkylrest,

Z = Stickstoff für x = 1 oder Sauerstoff für x = 0

Die Amide können unsubstituiert, N-Alkyl oder N-alkylamino monosubstituiert, oder N,N-dialkylsubstituiert oder N,N-dialkylamino disubstituiert, worin die Alkyl- oder Alkylaminogruppen von C1-C40 linearen, C3-C40 verzweigtkettigen, oder C3-C40 carbocyclischen Einheiten abgeleitet sind. Zusätzlich können die Alkylaminogruppen quarternisiert werden.

30 Bevorzugte Monomere der Formel II sind N,N-Dimethylaminomethyl-(meth)acrylat, N,N-Diethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat.

Ebenfalls verwendbare Monomere (a) sind substituierte Acrylsäuren 35 sowie Salze, Ester und Amide davon, wobei die Substituenten an den Kohlenstoffatomen in der zwei oder drei Position der Acrylsäure stehen, und unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus C1-C4 Alkyl, -CN, COOH besonders bevorzugt Methacrylsäure, Ethacrylsäure und 3-Cyanoacrylsäure. Diese Salze,

40 Ester und Amide dieser substituierten Acrylsäuren können wie oben für die Salze, Ester und Amide der Acrylsäure beschrieben ausgewählt werden.

Andere geeignete Monomere (a) sind Vinyl- und Allylester von 45 C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> linearen, C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> verzweigtkettigen oder C<sub>3</sub>-C<sub>40</sub> carbocyclische Carbonsäuren (z.B.: Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylneononanoat, Vinylneoundekansäure oder t-Butyl-benzoesäure-vinylester); Vinyl- oder Allylhalogenide, bevorzugt Vinylchlorid und Allylchlorid, Vinylether, bevorzugt Methyl-, Ethyl-, Butyl-, oder Dodecylvinylether, Vinylformamid, Vinylmethylacetamid, Vinylamin; Vinyllactame, bevorzugt Vinylpyrrolidon und Vinylcaprolactam, 5 Vinyl- oder Allyl-substituierte heterocyclische Verbindungen, bevorzugt Vinylpyridin, Vinyloxazolin und Allylpyridin.

Weiterhin sind N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel III geeignet, worin  $\mathbb{R}^{14}$  bis  $\mathbb{R}^{16}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, 10  $\mathbb{C}_1$ -  $\mathbb{C}_4$ -Alkyl oder Phenyl steht:

15

Weitere geeignete Monomere (a) sind Diallylamine der allgemeinen Formel (IV)

20

25

mit  $R^{17}$ =  $C_1$ - $C_{24}$  Alkyl

Weitere geeignete Monomere (a) sind Vinylidenchlorid; und Kohlenwasserstoffe mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff Doppel-30 bindung, bevorzugt Styrol, alpha-Methylstyrol, tert.-Butylstyrol, Butadien, Isopren, Cyclohexadien, Ethylen, Propylen, 1-Buten, 2-Buten, Isobutylen, Vinyltoluol, sowie Mischungen dieser Monomere.

- 35 Besonders geeignete Monomere (a) sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethylacrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, t-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat,
- 40 t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Decylmethacrylat, Methylethacrylat, Ethylethacrylat, n-Butylethacrylat, iso-Butylethacrylat, t-Butyl-ethacrylat, 2-Ethylhexylethacrylat, Decylethacrylat, 2,3-Dihydroxypropylacrylat, 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylate, 2-Hydroxy-
- 45 ethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylethacrylat, 2-Methoxyethylacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 2-Methoxyethylethacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, 2-Ethoxyethylethacrylat, Hydroxypropyl-

methacrylate, Glycerylmonoacrylat, Glycerylmonomethacrylat, Polyalkylenglykol (meth) acrylate, ungesättigte Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure;

5 Acrylamid, Methacrylamid, Ethacrylamid, N-Methylacrylamid, N.N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Isopropylacrylamid. N-Butylacrylamid, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacrylamid, N-t-Octvlacrylamid, N-Octadecylacrylamid, N-Phenylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylmethacrylamid, N-Dodecylmethacryl-10 amid, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, N,N-Dimethylaminomethyl (meth) acrylat, N, N-Diethylaminomethyl (meth) acrylat, N.N-Dimethylaminoethyl (meth) acrylat, N,N-Diethylaminoethyl (meth) acrylat, N, N-Dimethylaminobutyl (meth) acrylat, N, N-Diethylaminobutyl (meth) acrylat, N, N-Dimethylaminohexyl (meth) acrylat, N, N-Di-15 methylaminooctyl (meth) acrylat, N, N-Dimethylaminododecyl (meth) acrylat, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)butyl]methacrylamid, N-[8-(dimethylamino)octyl]methacrylamid, N-[12-(dimethylamino)dodecyl]methacrylamid, N-[3-(diethylamino)propyl]-20 methacrylamid, N-{3-(diethylamino)propyl}acrylamid;

Maleinsäure, Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid und seine Halbester, Crotonsäure, Itaconsäure, Diallyldimethylammoniumchlorid, Vinylether (zum Beispiel: Methyle, Ethyle, Butyle, oder Dodecylvinylether), Vinylformamid, Vinylmethylacetamid, Vinylamin; Methylvinylketon, Maleimid, Vinylpyridin, Vinylimidazol, Vinylfuran, Styrol, Styrolsulfonat, Allylalkohol, und Mischungen daraus.

Von diesen sind besonders bevorzugt Acrylsäure, Methacrylsäure, 30 Maleinsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbester, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, Isobutylacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, N-t-Butylacrylamid, N-Octylacryl-35 amid, 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxyethyimethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Alkylenglykol(meth) acrylate, ungesättigte Sulfonsäuren wie zum Beispiel Acrylamidopropansulfonsäure, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, Vinylether (z.B.: Methyl-, Ethyl-, Butyl-, oder Dodecylvinylether), Vinyl-40 formamid, Vinylmethylacetamid, Vinylamin, 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, N,N-Dimethylaminomethylmethacrylat und N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid ; 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, N, N-Dimethylaminoethylmethacrylat, N-(3-(dimethylamino)propyl]-45 methacrylamid quaternisiert mit Methylchlorid, Methylsulfat oder Diethylsulfat.

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform werden als Monomere (a) t-Butylacrylat (=al) und Methacrylsäure (=a2) eingesetzt.

5 Monomere, mit einem basischen Stickstoffatom, können dabei auf folgende Weise quarternisiert werden:

Zur Quaternisierung der Amine eignen sich beispielsweise Alkylhalogenide mit 1 bis 24 C-Atomen in der Alkylgruppe, z.B. Methyl10. chlorid, Methylbromid, Methyliodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid, Laurylchlorid und Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid. Weitere geeignete Quaternierungsmittel sind Dialkylsulfate, insbesondere Dimethylsulfat oder Diethylsulfat. Die Quaternierung der basischen Amine kann auch mit Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid in Gegenwart von Säuren durchgeführt werden. Bevorzugte Quaternierungsmittel sind: Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Monomere (a) (Meth)acrylate eingesetzt.

Die Quaternisierung kann vor der Polymerisation oder nach der Polymerisation durchgeführt werden.

Außerdem können die Umsetzungsprodukte von ungesättigten Säuren, wie z.B. Acrylsäure oder Methacrylsäure, mit einem quaternisierten Epichlorhydrin der allgemeinen Formel (V) eingesetzt werden ( $\mathbb{R}^{18} = \mathbb{C}$  1 bis C 40 Alkyl).

30

25

35

Beispiele hierfür sind zum Beispiel: (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid und (Meth)acryloyloxyhydroxypropyltriethylammoniumchlorid

Die basischen Monomere können auch kationisiert werden, indem sie mit Mineralsäuren, wie z.B. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Iodwasserstoffsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, oder mit organischen Säuren, wie z.B. Ameisen-

45 säure, Essigsäure, Milchsäure, oder Citronensäure, neutralisiert werden.

Zusätzlich zu den oben genannten Monomeren können als Monomere (a) sogenannte Makromonomere wie zum Beispiel silikonhaltige Makromonomere mit ein oder mehreren radikalisch polymerisierbaren Gruppen oder Alkyloxazolinmakromonomere eingesetzt werden wie sie 5 zum Beispiel in der EP 408 311 beschrieben sind.

Des weiteren können fluorhaltige Monomere wie sie beispielsweise in der EP 558423 beschrieben sind, vernetzend wirkende oder das Molekulargewicht regelnde Verbindungen in Kombination oder 10 alleine eingesetzt werden.

Als Regler können die üblichen dem Fachmann bekannten Verbindungen wie zum Beispiel Schwefelverbindungen (z.B.: Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure oder Dodecylmercaptan) sowie Tribromchlormethan oder andere Verbindungen die regelnd auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate wirken, verwendet werden. Es können gegebenenfalls auch thiolgruppenhaltige Silikonverbindungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden silikonfreie Regler eingesetzt.

20

Als vernetzende Monomere können Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen eingesetzt werden wie zum Beispiel Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure und mehrwertigen Alkoholen, 25 Ether von mindestens zweiwertigen Alkoholen wie zum Beispiel Vinylether oder Allylether. Außerdem geeignet sind geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, welche bei den aliphatischen Kohlenwasser-30 stoffen nicht konjugiert sein dürfen. Ferner geeignet sind Amide der Acryl- und Methacrylsäure und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen wie zum Beispiel (1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan). Ferner sind Triallylamin oder entsprechende Ammoniumsalze, N-Vinylverbindungen von Harnstoffderivaten, min-35 destens zweiwertigen Amiden, Cyanuraten oder Urethanen. Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

Besonders bevorzugte Vernetzer sind beispielsweise Methylen40 bisacrylamid, Triallylamin und Triallylammoniumsalze, Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertigen Alkoholen die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/
45 oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind.

Die erfindungsgemäßen Monomere (a) können, sofern sie ionisierbare Gruppen enthalten, vor oder nach der Polymerisation, zum Teil oder vollständig mit Säuren oder Basen neutralisiert werden um so zum Beispiel die Wasserlöslichkeit oder -dispergierbarkeit 5 auf ein gewünschtes Maß einzustellen.

Als Neutralisationsmittel für Säuregruppen tragende Monomere können zum Beispiel Mineralbasen wie Natriumcarbonat, Alkali-hydroxide sowie Ammoniak, organische Basen wie Aminoalkohole

10 speziell 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Triisopropanolamin, Tri[(2-hydroxy)1-Propyl] amin, 2-Amino-2-Methyl-1,3-Propandiol, 2-Amino-2-hydroxymethyl-1,3-Propandiol sowie Diamine wie zum Beispiel Lysin verwendet werden.

Als Neutralisationsmittel für kationisierbare Gruppen tragende Monomere können zum Beispiel Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, sowie organische Säuren wie Carbonsäuren, Milchsäure, Zitronensäure oder andere eingesetzt 20 werden.

Besonders geeignete polyalkylenoxid-haltige Silikonderivate (b) sind solche, die die folgenden Strukturelemente enthalten:

$$R^{3} = \begin{bmatrix} R^{1} \\ S_{i} - O \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R^{1} \\ S_{i} - O \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R^{1} \\ S_{i} - R^{2} \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} R^{1} \\ S_{i} - O \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R^{1} \\ S_{i} - R^{2} \end{bmatrix}$$

$$(1)$$

30 wobei:

15

$$R^2 = CH_3 \text{ oder}$$
  $O = O = R^4$ 

35

40

$$R^3 = CH_3 \text{ oder } R^2$$
 $R^4 = H, CH_3,$ 
 $R^1 = CH_3$ 
 $R^1 = CH_3$ 

R6 ein organischer Rest aus 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonatgruppen enthalten kann oder für den Fall c=0, auch das Anion einer anorganischen Säure bedeutet,

und wobei die Reste R<sup>1</sup> identisch oder unterschiedlich sein können, und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, aromatischer Natur 10 oder gleich R<sub>5</sub> sind, wobei:

$$R^5 = -(CH_2)_n - O$$

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> ein polyalkylenoxidhaltiger Rest nach obengenannter Definition ist, und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,

x und y ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des 20 Polysiloxan-Blocks zwischen 300 und 30000 liegt, a,b ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, daß die Summe aus a und b größer als 0 ist, und C 0 oder 1 ist.

Bevorzugte Reste  $R^2$  und  $R^5$  sind solche, bei denen die Summe aus 25 a+b zwischen 5 und 30 beträgt.

Bevorzugt werden die Gruppen R<sup>1</sup> aus der folgenden Gruppe ausgewählt: Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl und Octadecyl, cycloaliphatische 30 Reste, speziell Cyclohexyl, aromatische Gruppen, speziell Phenyl oder Naphthyl, gemischt aromatisch-aliphatische Reste wie Benzyl oder Phenylethyl sowie Tolyl und Xylyl und R<sup>5</sup>.

Besonders geeignete Reste R<sup>6</sup> sind solche, bei denen im Falle von  $35 \, R^4 = -(CO)_c - R^6 \, R^6$  ein beliebiger Alkyl-, Cycloalkyl oder Arylrest bedeutet, der zwischen 1 und 40 C-Atomen besitzt und der weitere ionogene Gruppen wie NH<sub>2</sub>, COOH, SO<sub>3</sub>H tragen kann.

Bevorzugte anorganische Reste R<sup>6</sup> sind, für den Fall c=0, Phosphat 40 und Sulfat.

15

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als polyalkylenoxid-haltiges Silikonderivat (b) Verbindungen gemäß folgender Formel eingesetzt:

5

$$CH_3 = \begin{bmatrix} R^1 \\ Si - O \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R^1 \\ Si - O \end{bmatrix} CH_3$$

$$CH_3 = \begin{bmatrix} R^1 \\ Si - O \end{bmatrix} CH_3$$

$$V CH_3$$

10

wobei

 $R^1 = -CH_3$ 

15

$$R^5 = -(CH_2)_n - O$$
 $R^4$ 

 $R^4 = -H$ ; -COCH<sub>3</sub>, Alkyl mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

20

n = 1 bis 6, insbesondere 2 bis 4, bevorzugt 3

x und y ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 1000 bis 5000 liegt,

25 a, b ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, daß die Summe aus a und b größer als 0 ist.

Solche besonders bevorzugten Silikonderivate sind unter der CAS-Nr. 872 44-72-2 bekannt. Als Handelsprodukte sind sie unter 30 den Namen Belsil DMC 6031<sup>TM</sup> (Wacker), Dabco DC 193, Dabco DC 5357, Dow Corning 198<sup>TM</sup>, Dow Corning 5039<sup>TM</sup> und Silwet 7600<sup>TM</sup> (Witco) erhältlich.

Solche besonders bevorzugten Silikonderivate sind unter der 35 CAS-Nr. 71965-38-3 bekannt. Als Handelsprodukte sind sie unter den Namen Abil B 8842, Abil B 8843, Silwet L 7607 (Witco) erhältlich.

Ebenso sind solche Silikonderivate besonders bevorzugt, die unter 40 den Handelsnamen Belsil DMC 6032TM (Wacker) und Dow Corning 190TM (Dow Chemicals) erhältlich sind.

Die Monomere (a) der polysiloxanhaltigen Polymerisate der vorliegenden Erfindung können von 50 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 70 45 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 85 bis 98 Gew.-% ausmachen. Werden die ethylenisch ungesättigten Monomere (a) als Kombination von zwei Monomeren (al und a2) eingesetzt, hat es sich als vor-

27

teilhaft erwiesen, 49,5 bis 99 Gew.-% (a1) und 0,5 bis 40 Gew.-% (a2) einzusetzen.

Die Silikonderivate (b) sind in der Regel in Mengen von 0,1 bis 50, bevorzugt von 0,5 bis 20, besonders bevorzugt von 2 bis 15 Gew.-% in dem erfindungsgemäßen Polymerisat enthalten.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird ein Polymerisat eingesetzt, welches durch radikalische Polymerisation eines 10 Monomerengemisches erhältlich ist aus

- (a1) 49,5 bis 99 Gew.-% (Meth)acrylat, insbesondere tert.-Butyl-acrylat
- 15 (a2) 0,5 bis 40 Gew.-% eines weiteren (Meth)acrylats, insbesondere Methacrylsäure
  - (b) 0,5 bis 20 Gew.-% eines polyalkylenoxidhaltigen Silikonderivates gemäß folgender Formel:

20

$$CH_3 = \begin{bmatrix} R^1 \\ R^1 \\ Si-O \end{bmatrix}_{X} \begin{bmatrix} R^1 \\ Si-O \end{bmatrix}_{V} CH_3$$

$$CH_3 = CH_3$$

$$CH_3 = CH_3$$

25

wobei

$$R^1 = -CH_3$$

30

$$R^5 = -(CH_2)_n - O$$

35  $R^4 = -H$ ; -COCH<sub>3</sub>, Alkyl mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

n = 1 bis 6, insbesondere 2 bis 4, bevorzugt 3

x und y ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des 40 Polysiloxan-Blocks zwischen 1000 bis 5000 liegt,

a, b ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, daß die Summe aus a und b größer als 0 ist:

Sind die Silikonverbindungen (b) nicht während der Polymerisation zugegen, sondern werden nach der Polymerisation eingemischt, so erhält man in der Regel sehr weiche klebrige Pilme, die für die erfindungsgemäßen Anwendungen in der Kosmetik für Haut und Haare ungeeignet sind.

Dies deutet darauf hin, daß es während der Polymerisation eventuell zu einem Pfropfen der Polymerisate auf die Silikonverbindungen kommen kann, und dies zu den guten Filmeigenschaften
10 wie Klebfreiheit, hohe Oberflächenglätte und Härte, sowie verbesserte Blockfestigkeit beiträgt. Es sind jedoch auch andere
Mechanismen als Pfropfung vorstellbar, durch die die erfindungsgemäßen Polymere zu ihren vorteilhaften Eigenschaften kommen.

15 Mit polymerisierbar ist gemeint, daß die verwendeten Monomere unter Verwendung irgendeiner konventionellen synthetischen Methode polymerisiert werden können.

Beispielsweise können dies Lösungspolymerisation, Emulsionspoly20 merisation, umgekehrte Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, umgekehrte Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation sein, ohne daß die verwendbaren Methoden darauf
beschränkt sind. Bei der Lösungspolymerisation können Wasser,
übliche organische Lösungsmittel oder die erfindungsgemäßen
25 Silikonderivate selbst als Lösungsmittel verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate weisen bevorzugt einen K-Wert (nach Fickentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58-64 (1932) bei 250°C 0,1 5%ig in 0,5 molarer Kochsalzlösung gemessen) von 30 bis 30 50 auf, bevorzugt 37 bis 41.

Besonders geeignete Polymerisate sind solche, die wasserlöslich sind oder deren Wasserdispergierbarkeit so groß ist, daß sie in einem Lösungsmittelgemisch Wasser: Ethanol = 20:80 (Vol.-%:Vol.-%) in einer Menge von mehr als 0,1 g/l, bevorzugt mehr als 0,2 g/l, löslich sind.

Mit "wasserdispergierbar" im Sinne der Erfindung sind Polymerisate gemeint, die im Kontakt im Wasser innerhalb von 24 Stunden 40 ein Fluid bilden, das ohne optische Hilfsmittel mit dem Auge keine festen Partikel erkennen läßt. Zur Überprüfung, ob ein Polymerisat wasserdispergierbar ist, werden 100 mg des Polymerisats in Form eines 100 µm dicken Films in 100 ml Wasser (20°C) gegeben und auf einem handelsüblichen Schütteltisch für 24 Stunden 45 geschüttelt. Wenn nach dem Schütteln keine festen Partikel mehr erkennbar sind, das Fluid aber eine Trübung besitzt, ist das

Polymerisat wasserdispergierbar; ohne Trübung wird es als wasserlöslich bezeichnet.

Bei der Polymerisation der Monomeren können gegebenenfalls

5 auch andere Polymere wie zum Beispiel Homo- und Copolymere von ethylenisch ungesättigten Monomeren sowie Polyamide, Polyurethane oder Polyester zugegen sein. Die Polyamide, Polyurethane, Polyester sind vorzugsweise ionisch modifiziert, z.B. mit Carboxylatoder Sulfonatgruppen.

10

Ein besonders bevorzugtes erfindungsgemäßes Polymerisat ist beispielsweise ein unter dem Handelsnamen Luviflex® Silk (INCI Name: PEG/PPG-25/25 Dimethicone/Acrylates/t-Butyl Acrylates; BASF Aktiengesellschaft) erhältliches Polymerisat.

15

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können in Endzubereitungen als wässerige oder wässerig-alkoholische Lösungen, O/W sowie W/O Emulsionen in Form von Shampoos, Cremes, Schäumen, Lotion, Mousse, Sprays (Pumpspray oder Aerosol), Gelen oder Gelsprays vorliegen und dementsprechend mit üblichen weiteren Hilfsstoffen formuliert werden.

Als weitere übliche Hilfsstoffe seien genannt: Tenside, Ölkörper, Emulgatoren, Co-Emulgatoren, Überfettungsmittel, Perlglanzwachse, 25 Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Fette, Wachse, Siliconverbindungen, Hydrotrope, Konservierungsmittel, Parfümöle, Parbstoffe, Stabilisatoren, pH-Wert Regulatoren, kosmetische Pflege- und Wirkstoffe wie AHA-Säuren, Fruchtsäuren, Ceramide, Phytantriol, Bisabolol, Panthenol, Collagen, Provitamine und Vitamine, z.B.

30 Vitamin A, E und C, Proteine und Proteinhydrolysate (z.B. Weizen-, Mandel- oder Erbsenproteine), Solubilisatoren, Komplex-bildner, Repellents, Bleichmittel, Färbemittel, Tönungsmittel, Bräunungsmittel (z.B. Dihydroxyaceton), Mikropigmente wie Titandioxid oder Zinkoxid und dergleichen enthalten. Des weiteren 35 können Polymere enthalten sein.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylsulfonate, Alkylsulfonate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate,

- 40 Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylether-carboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen.
- 45 1 bis 10 Ethylenoxid oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten im Molekül aufweisen.

Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlaurylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat.

Geeignete amphotere Tenside sind zum Beispiel Alkylbetaine, Alkylamidopropylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate- oder -propionate, 10 Alkylamphodiacetate, oder -dipropionate.

Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden.

15

Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die 20 Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminoxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Pettsäureester von Polyethylenglykolen, ethoxylierte Fettsäureamide, Alkylpolyglykoside oder Sorbitanetherester geeignet.

25 Außerdem können die Mittel übliche kationische Tenside enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid.

Die erfindungsgemäßen Mittel, insbesondere in Form von Shampoo-30 formulierungen enthalten üblicherweise anionische Tenside als Basistenside und amphotere und nichtionische Tenside als Cotenside.

Die Mittel enthalten üblicherweise 2 bis 50 Gew.-% Tenside, 35 bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 30 Gew-%.

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettsäuren mit linearen

- 40 C6-C22-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C6-C13-Carbonsäuren mit linearen C6-C22-Fettalkoholen, Ester von linearen C6-C22-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C6-C22-Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/
- 45 oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis  $C_6$ - $C_{10}$ -Fettsäuren, flüssige

Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von  $C_6$ - $C_{18}$ -Fettsäuren, Ester von  $C_6$ - $C_{22}$ -Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane,

- 5 lineare und verzweigte C6-C22-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C6-C22-Alkoholen (z.B. Finsolv? TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht.
- Als Ölkörper kommen tierische und pflanzliche Öle, wie z.B. Sonnenblumenöl, Kokosöl, Avocadoöl, Olivenöl oder Lanolin in 15 Betracht.

Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- 20 (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- 25 (2) C<sub>12/18</sub>-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;
- (3) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
  - (4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- 35 (5) Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;
- (6) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat oder
   Polyglycerindimerat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
  - (7) Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl;

32

(8) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C<sub>6/22</sub>-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit), Alkylglucoside (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);

- (9) Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- (10) Wollwachsalkohole;

5

15

20

- (11) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- (12) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 1165574 und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglycose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin sowie
- (13) Polyalkylenglycole.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und 25 -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungs-30 reaktion durchgeführt wird, entspricht.  $C_{12/18}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 2024051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt. C8/18-Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik 35 bekannt. Thre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidesters gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside 40 mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

45 Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solcher oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül min-

destens eine quartare Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N, N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokos-5 alkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyloder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethyl-10 carboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer Cg/18-Alkyl-15 oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO3H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxy-20 ethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das

25 C<sub>12/18</sub>-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

30 Als Überfettungsmittel könne Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als Perlglanzwachse kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, spezielle Ethylenglycoldisterat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanoamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen,

- 40 gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron
- 45 und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis

chlorid.

22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als Konsistenzgeber kommen in erster Linie Fettalkohole oder 5 Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Poly-10 glycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Kanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Cellulosederivate, z.B. Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fett-15 säuren, Polyacrylate (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fett-20 alkoholethoxylate mit eingeengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammonium-

Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen 25 u.a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol oder Partial-glyceriden in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat 30 bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-,

- 35 glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u.a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in
- 40 Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium-und/oder Zinkstearat eingesetzt werden.

Geeignete Lösungsmittel sind insbesondere Wasser und niedrige Monoalkohole oder Polyole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und Mischungen davon; bevorzugte Monoalkohole oder Polyole sind Ethanol, i-Propanol, Propylenglycol, Glycerin und Sorbit.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei

- 10 Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind
  - Glycerin;

25

- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie
- Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekular-15 gewicht von 100 bis 1000 Dalton: technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metylolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, 20 -Trimetylolpropan, Trimetylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
  - Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methylund Butylglucosid;
  - Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit;
  - Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin. 30 -

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B, der Kosmetikverordnung 35 aufgeführten weiteren Stoffklassen.

Dazu gehören beispielsweise alle geeigneten Konservierungsmittel mit spezifischer Wirkung gegen grampositive Bakterien, z.B. Triclosan (2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether), Chlorhexidin

- 40 (1,1'-Hexamethylenbis[5-(4-chlorphenyl)-biguanid) sowie TTC (3,4,4'-Trichlorcarbanilid). Quartare Ammonium-Verbindungen sind prinzipiell ebenfalls geeignet, werden jedoch bevorzugt für desinfizierende Seifen und Waschlotionen verwendet. Auch zahlreiche Riechstoffe haben antimikrobielle Eigenschaften.
- 45 Spezielle Kombinationen mit besonderer Wirksamkeit gegenüber grampositiven Bakterien werden für die Komposition sog. Deoparfums eingesetzt. Auch eine große Anzahl etherischer Öle

bzw. deren charakteristische Inhaltsstoffe wie z.B. Nelkenöl (Eugenol), Minzöl (Menthol) oder Thymianöl (Thymol), zeigen eine ausgeprägte antimikrobielle Wirksamkeit.

5 Die Konservierungsmittel werden üblicherweise in Konzentrationen von ca. 0,1 bis 0,3 Gew.-% eingesetzt.

Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte 10 von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-,

- 15 Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische syntheti-
- 20 schen Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylacetat, Phenylethylacetat, Phenylethylace
- 25 benzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldebyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd,
- 30 Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonat, zu den Ketonen z.B. die Jonone, cc-Isomethylionen und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethof, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terioneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt
- 35 werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzeöl, Zimtblätteröl, Linden-
- 40 blütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyral, Citronellol, Phenylethylalkohol, a-Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylaceton, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice,
- 45 Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, b-Damascone, Geranium-öl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super,

Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen eingesetzt.

5 Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispiels-weise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoff-kommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S. 81-106, zusammengestellt sind. Diese Farb10 stoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Es können auch andere Polymere nach der Polymerisation den erfindungsgemäßen Zubereitungen beigemischt werden, falls 15 spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

Als andere Polymere eignen sich dazu beispielsweise anionische, kationische, amphotere und neutrale Polymere.

- 20 Beispiele für anionische Polymere sind Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze, Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane und Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymere aus tert.-Butylacrylat, Ethylacrylat,
- 25 Methacrylsäure (z.B. Luvimer® 100 P), Copolymere aus Ethylacrylat und Methacrylsäure, (z.B. Luviflex® Soft), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold Strong®), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfalls weitere Vinylester (z.B. Luviset CA66®), Maleinsäure-
- 30 anhydridcopolymere, ggf. mit Alkoholen umgesetzt, anionische Polysiloxane, z.B. carboxyfunktionelle Copolymere aus Vinylpyrrolidon, tert.-Butylacrylat, Methacrylsäure, Copolymere von Acrylsäure und Methacrylsäure mit hydrophoben Monomeren, z.B. C4-C30-Alkylester der (Meth)acrylsäure, C4-C30-Alkylvinylester,
- 35 C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylvinylether und Hyaluronsäure so wie weitere unter den Handelsnamen bekannte Polymere Amerhold DR-25, Ultrahold®, Luviset® P.U.R., Acronal®, Acudyne®, Lovocryl®, Versatyl®, Amphomer® (28-4910, LV-71), Placise® L53, Gantrez® ES 425, Advantage Plus®, Omnirez® 2000, Resyn® 28-1310, Resyn® 28-2930,
- 40 Balance® (0/55), Acudyne® 255, Aristoflex®A oder Eastman AQ®.

Weitere andere Polymere sind kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z.B. Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, 45 Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/ Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold), kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidcopolymere (Polyquaternium-), Styleeze™ CC-10, Aquaflex® SF-40 und Chitosanderivate.

- Als weitere Polymere sind auch neutrale Polymere geeignet wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate. Dazu gehören die unter den folgenden Handelsnamen bekannten Polymer Luviskol® (K, VA, Plus), PVP K, PVP/VA, Advantage® HC und H2OLD EP-1.
- 15 Außerdem geeignet sind auch Biopolymere, d.h. Polymere, die aus natürlich nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden und aus natürlichen Monomerbausteinen aufgebaut sind, z.B. Cellulosederivate, Chitin-, Chitosan-, DNA-, Hyaluronsäure- und RNA-Derivate.

Weitere Polymere sind auch betaine Polymere wie Yukaformer (R205, SM) und Diaformer.

. 20

Die nachfolgende Liste enthält die INCI/CTFA-Bezeichnungen sowie 25 die Hersteller, der oben aufgeführten Polymere:

	INCI/CTFA	Polymer	Hersteller
	Acrylates Copolymer	Amerhold DR-25	Amerchol
30	PVP/VA Copolymer	Luviskol VA	BASF
	Polyvinylcaprolactam	Luviskol Plus	BASF
	Styrene/Acrylates Copolymer	Acronal 290 D, 296 D	BASP
	VA/Crotonates Copolymer	Luviset CA 66	BASP
	Acrylates/Acrylamide Copolymer	Ultrahold 8	BASP
	Acrylates/Acrylamide Copolymer	Ultrahold Strong	BASP .
	Acrylates Copolymer	Luviflex Soft	BASP
35	Acrylates Copolymer	Luvimer 100P, 36D, 30E	BASF
	Polyquaternium 46	Luviquat Hold	BASP
	Polyurethane-1	Luviset P.U.R.	BASE
J	Methacryloyl Ethylbetaine/	Diefermon	
Į	Acrylates Copolymer	Diaformer	Clariant
- [	Diglycol/CHDM/Isophthalates/		
40	SIP Copolymer	Eastman AQ Polymer	Eastman
]	VA/Crotonates Copolymer	Aristoflex A	Hoechst
			Celanese
- 1	Acrylates/Diacetoneacrylamide	Plascize L-53	Con Charles
	Copolymer		Goo Chemical
45	PVP	PVP K	ISP .
<b>-</b> [	PVP/VA Copolymer	PVP/VA .	ISP

	INCI/CTFA	Polymer	Hersteller
	Vinyl Caprolactam/		ueracerrer
	PVP/Dimethylaminoethyl Meth- acrylate Copolymer	Copolymer VC 713	ISP
:	Vinyl Caprolactam/ PVP/Dimethylaminoethyl Meth- acrylat Copolymer	H <sub>2</sub> OLD® EP-1	ISP
	PVM/MA Butylester Copolymer	Gantrez ES 425	ISP
10		Advantage Plus	ISP
	Ethyl Ester of PVM/MA Copolymer	Omnirez 2000	ISP
	PVP/DMAPA Acrylates Copolymer	Styleeze CC-10	ISP
	PVP/Vinylcaprolactam/DMAPA Acrylates Copolymer	Aquaflex SF-40	ISP
		Yukaformer R205	Mitsubishi
15		Yukaformer SM	Mitsubishi
	VA/Crotonates/Copolymer	Resyn 28-1310	National Starch
	VA/Crotonates/Neodecanoate Copolymer	Resyn 28-2930	National Starch
20	Octylacrylamide/Acrylates/ Butylaminoethyl Methacrylate Copolymer	Amphomer 28-4910	National Starch
25	Octylacrylamide/Acrylates/ Butylaminoethyl Methacrylate Copolymer	Amphomer LV-71	National Starch
	Acrylates/Octylacrylamide Copolymer	Versatyl 42	National Starch
	Octylacrylamide/Acrylates Copolymer	Versatyl 90	National Starch
30	Acrylates Copolymer	Balance 0/55	National Starch
	Octylacrylamide/Acrylates/Bu- tylaminoethyl Methacrylate Copolymer	Lovocryl 47	National Starch
35	Acrylates/Hydroxyesters Acrylates	Acudyne	Rohm & Haas

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen.

40 Die Hilfsstoffe können bei der Polymerisation anwesend sein und/oder nach der Polymerisation zugefügt werden.

Wenn die erfindungsgemäßen Polymerisate in umgekehrter
Suspensionspolymerisation in kosmetischen Ölen hergestellt
werden, werden als Ölphase erfindungsgemäß Komponenten ausgewählt, die sich positiv auf die kosmetische Formulierung (Aussehen, Hautgefühl) auswirken. Solche Komponenten sind z.B. native

Öle, wie Sonnenblumenöl, Mandelöl, Avocadoöl, Wachsester wie Jojobaöl, Fettsäureisopropylester wie Isopropylpalmitat, Isopropylmyristat, Di- und Triglyceride von Fettsäuren, wie z.B. Caprylsäure/Capric-glyceride. Der Anteil der Ölphase an der 5 Gesamtemulsion beträgt 15 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%.

Um die Wasserphase in der organischen Phase zu dispergieren, werden dafür bekannte W/O-Emulgatoren eingesetzt. Der HLB-Wert 10 der verwendeten Emulgatoren liegt zwischen 4 und 8 [HLB-Wert = Hydrophilic/lipophilic balance, vgl. W.C. Griffin, J. Soc. Cosmet. Chem. 1, (1950) 311]. Solche Emulgatoren sind z.B. Sorbitanmonooleat, Sorbitanmonostearat, Glycerylmonostearat, Blockcopolymere aus Hydroxyfettsäuren-Polyestern und Polyoxy-ethylen. Sie können alleine oder in Kombination in Gesamtkonzentrationen von 2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 5 Gew.-%, bezüglich der Gesamtemulsion eingesetzt werden.

Es können der Emulsion auch Emulgatoren mit einem HLB-Wert von 20 über 8 zugesetzt werden, und zwar in Konzentrationen von 0,25 bis 7 Gew.-% bezüglich der Gesamtemulsion. Solche Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte C6-C12-Nonylphenole bzw. C12-C18-Fettalkohole, der Ethoxylierungsgrad beträgt 5 bis 20 Mol-%.

25 Für das Emulgieren der wäßrigen Phase in die Ölphase benötigt man keine speziellen Aggregate, sondern man kann die wäßrige Monomerphase in einem Standardpolymerisationsgefäß durch Rühren, z.B. mit einem Ankerrührer emulgieren. Die Drehzahl liegt in Abhängigkeit von der Kesselgeometrie zwischen 30 und 400 Upm.

Man erhält nach der Polymerisation Wasser-in-Öl-Emulsionen mit einem Feststoffgehalt von 10 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 35 Gew.-%. Zur Erhöhung des Feststoffgehaltes können die Emulsionen durch Destillation teilweise oder vollständig 35 entwässert werden.

Die W/O-Emulsionen der erfindungsgemäßen Polymerisate werden als Verdickungsmittel vorzugsweise in hautkosmetischen oder pharmazeutischen Zubereitungen eingesetzt. Die Polymerisate können direkt in Form der W/O-Emulsion eingesetzt werden. Die Verdickungswirkung der W/O-Emulsion tritt direkt nach dem Vermischen der W/O-Emulsion mit einer kosmetischen und/oder pharmazeutischen O/W-Emulsion ein; um die optimale Wirkung zu erzielen, ist kein Zusatz eines Invertierungsmittels notwendig. Auch rein wäßrige 45 Systeme lassen sich verdicken. Man erhält ein Cremegel.

Die Zubereitungen gemäß Ansprüchen 10 und/oder 11 eignen sich insbesondere zur Verwendung in kosmetischen Mitteln. So können sie beispielsweise in kosmetischen Mitteln zur Reinigung der Haut verwendet werden. Solche kosmetischen Reinigungsmittel sind aus5 gewählt aus Stückseifen, wie Toilettenseifen, Kernseifen, Transparentseifen, Luxusseifen, Deoseifen, Cremeseifen, Babyseifen, Hautschutzseifen, Abrasiveseifen und Syndets, flüssigen Seifen, wie pastöse Seifen, Schmierseifen und Waschpasten, und flüssigen Wasch-, Dusch-, und Badepräparaten, wie Waschlotionen, Duschbädern, und -gelen, Schaumbädern, Ölbädern und Scrub-Präparaten, Rasierschäume, -lotionen, -cremes.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können weiterhin in kosmetischen Zubereitungen zur Pflege der Haut verwendet werden. 15 Die Hautpflegemittel liegen insbesondere als W/O- oder O/W-Hautcremes, Tag- und Nachtcremes, Augencremes, Gesichtscremes, Antifaltencremes, Feuchthaltecremes, Bleichcremes, Vitamincremes, Hautlotionen, Pflegelotionen und Feuchthaltelotionen vor.

20 Weiterhin eignen sie sich für hautkosmetische Zubereitungen wie Gesichtswasser, Gesichtsmasken, Deodorantien und andere kosmetische Lotionen.

Außerdem können die erfindungsgemäßen Zubereitungen verwendet 25 werden als Strips zur Porenreinigung oder Hautstraffung, in Antiaknemitteln, Repellents, Rasiermitteln, Haarentfernungsmitteln, Intimpflegemitteln, Fußpflegemitteln sowie in der Babypflege.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen gemäß Ansprüchen 10 und/oder 30 11 eignen sich insbesondere für die Haarkosmetik, vorzugsweise in Zubereitungen wie Haarkuren, Haarlotionen, Haarspülungen, Haaremulsionen, Spitzenfluids, Egalisierungsmittel für Dauerwellen, Hot-Oil-Treatment-Präparate, Conditioner, Curl relaxer, Styling wrap lotions, Festigerlotionen, Shampoos, Haarfärbemittel oder 35 Haarsprays.

Bei der Formulierung von Haarfestigern ist zu berücksichtigen, daß aufgrund der Umweltbestimmungen zur Kontrolle der Emission flüchtiger organischer Verbindungen (VOC = volatile organic 40 compounds) in die Atmosphäre eine Verringerung des Alkoholund Treibmittelgehaltes erforderlich ist.

Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Zubereitungen als Filmbildner und/oder Beschichtungsmittel in kosmetischen und/oder 45 pharmazeutischen Zubereitungen, insbesondere für keratinhaltige und keratinanaloge Oberflächen, wie Haar, Haut und Nägel verwendet.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die 5 Zubereitungen gemäß Ansprüchen 10 und/oder 11 in kosmetischen Zubereitungen zur Nagelpflege verwendet.

Ganz besonders bevorzugt ist die Verwendung der Zubereitungen gemäß Ansprüchen 10 und/oder 11 in Zubereitungen der dekorativen 10 Kosmetik.

Ein weiterer Gegenstand betrifft die Verwendung eines Polymerisates, welches durch radikalische Polymerisation eines Monomerengemisches erhältlich ist aus

15

- (a1) 49,5 bis 90 Gew.-% (Meth)acrylat, insbesondere tert.-Butyl-acrylat,
- (a2) 0,5 bis 40 Gew.-% eines weiteren (Meth)acrylats, insbesondere Methacrylsäure,
- 20 (b) 0,5 bis 20 Gew.-% eines polyalkylenoxidhaltigen Silikonderivates gemäß folgender Formel

25 CH<sub>3</sub> - Şi-O-

wobei

30

 $R^1 = -CH_3$ 

$$R^{5} = -(CH_{2})_{n} - O = 0$$

 $R^4 = -H$ ; -COCH<sub>3</sub>, Alkyl mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

n = 1 bis 6, insbesondere 2 bis 4, bevorzugt 3

40

x und y ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 1000 bis 5000 liegt,

a, b ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, daß die Summe aus a und b größer als 0 ist,

## in Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.

Als Zubereitungen der dekorativen Kosmetik seien beispielsweise genannt Abdeckstifte, Theaterfarbe, Mascara und Lidschatten, 5 Lippenstifte, Kajalstifte, Eyeliner, Makeup, Grundierungen, Rouges und Pudern und Augenbrauenstiften, sowie insbesondere Nagellacke.

Die Polymerisate sind in den kosmetischen und/oder pharma10 zeutischen Zubereitungen üblicherweise in einer Menge im Bereich
von etwa 0,001 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%,
bezogen auf das Gesamtgewicht des Zubereitungen enthalten.

Beispiele 1 bis 6: Herstellung der Polymerisate

15

Zu einer gerührten Vorlage werden 50 g Zulauf 1 und 3,75 g Zulauf 2 getropft. Die Mischung wird dann auf 78°C erhitzt. Danach werden innerhalb von 1,5 h der Rest von Zulauf 1 und von Zulauf 2 zugetropft. Die Mischung wird weitere 2 h gerührt. Danach wird Zulauf 3 innerhalb von 15 Minuten zugetropft und noch 3 h bei 78°C gerührt.

#### Beispiel 1

25 Vorlage: 175 g Ethanol, 7,5 g Dow Corning 1907M

Zulauf 1: 251 g t-Butylacrylat, 86 g Methacrylsäure, 37 g Ethyl-

acrylat, 75 g Ethanol

Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol
Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

30

#### Beispiel 2

Vorlage: 175 g Ethanol, 18,75 g Dow Corning 190™

Zulauf 1: 251 g t-Butylacrylat, 86 g Methacrylsäure, 37 g Ethyl-

35 acrylat, 75 g Ethanol

Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

## Beispiel 3

40

Vorlage: 175 g Ethanol, 37,5 g Dow Corning 190TM

2ulauf 1: 251 g t-Butylacrylat, 86 g Methacrylsäure, 37 g Ethyl-

acrylat, 75 g Ethanol

Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol 45 Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

## Beispiel 4

Vorlage: 175 g Ethanol, 18,75 g Belsil DMC 60317m

Zulauf 1: 251 g t-Butylacrylat, 86 g Methacrylsaure, 37 g Ethyl-

5 acrylat, 75 g Ethanol

Zulauf 2: 2 g t-Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

#### Beispiel 5

10

Vorlage: 175 g Ethanol, 37,5 g Belsil DMC 6031®

Zulauf 1: 279 g t-Butylacrylat, 96 g Methacrylsaure, 75 g Ethanol

Zulauf 2: 2 g Butyl-perpivalat, 100 g Ethanol
Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

15

Beispiel 6

Vorlage: 175 g Ethanol, 37,5 g Belsil DMC 6031®

Zulauf 1: 300 g t-Butylacrylat, 75 g Methacrylsäure, 75 g Ethanol

20 Zulauf 2: 2 g t-Butylperpivalat, 100 g Ethanol Zulauf 3: 1,5 g t-Butyl-perpivalat, 57 g Ethanol

Beispiel 7 Gelrezeptur

25

45

Phase A und Phase B werden jeweils hergestellt und Phase B in Phase A eingearbeitet.

Phase A 0.50 Gew.-% Carbopol 980© (Goodrich)

49.5 Gew.-% Wasser entmineralisiert

0,40 Gew.-% Triethanolamin

Phase B 1.00 Gew.-% Polymerisat gemäß Beispiel 1 oder Beisp. 5 0,12 Gew.-% 2-Amino-2-methylpropanol

2,00 Gew.-% Uvinul MS 40 20,00 Gew.-% Ethanol

26,48 Gew.-% Wasser entmineralisiert

## Beispiele 8 40 Haar-Cocktail

Phase A 3,00 Gew.-% Luvigel EM® (BASF)

2,00 Gew.-% Belsil DM 1000® (Wacker)

2.00 Gew.-% Belsil CM 1000® (Wacker)

1.50 Gew.-% Belsil PDM 200® (Wacker) 1.50 Gew.-% Belsil ADM 6057 E® (Wacker)

2,00 Gew.-% Univul MS 40

10

45

0,50 Gew.-% Belsil DMC 6031 (Wacker)
1,00 Gew.-% Macadamianußöl (Bsp. Huile
de Macadamio von Wacker)
0,50 Gew.-% Vitamin-E-Acetat (BASF)
1,00 Gew.-% Cremophor RH 40 (BASF)
0,40 Gew.-% Parfümöl

Phase B 4,00 Gew.-% Polymerisat gemäß Beispiel 1 oder Beisp. 5 0,46 Gew.-% 2-Amino-2-methylpropanol

0,10 Gew.-% Euxyl K 100® (Schulke & Mayr) ad 100,00 Wasser entmineralisiert

Beispiel 9

15 wie Beispiel 8 aber mit 0,40 % Pemulen TR 10 (Goodrich) statt 3,00 % Luvigel EM® (BASF) ad 100,00 Wasser entmineralisiert

Beispiel 10
20 wie Beispiel 8 aber mit 3.5 % Luvigel EM® statt 3.00 % Luvigel EM® (BASF)
ad 100.00 Wasser entmineralisiert

Beispiel 11 bis 20

25 Haarsprays

	Polymere	Mischungsverhälmis 8:2	Mischungsverhältnis 1:1	Mischungsverhältnis 2:8
30	Luviflex Silk / Luviskol VA37	6,40% Luviflex Silk® 1,60% Luviskol VA37E® 0,74% AMP (2-Amino-2-methyl- propanol) 51,26% Ethanol 40,00% DME (Dimethylether)	4,0% Luviflex Silk® 4,0% Luviskol VA37E® 0,46% AMP 51,54% Ethanol 40,0% DME	1,6% Luviflex Silk® 6,4% Luviskol VA37E® 0,19% AMP 51,81% Ethanol 40,0% DME
40	Luviflex Silk / Luviskol K30	6,4% Luviflex Silk® 0,8% Luviskol K30® 0,74% AMP 52,06% Ethanol 40,0% DME	4,0% Luviflex Silk® 2,0% Luviskol K30® 0,46% AMP 53,54% Ethanol 40,0% DME	1,6% Luviflex Silk® 3,2% Luviskol K30® 0,19% AMP 55,01% Ethanol 40,0% DME
45	Luviflex Silk / Luviskol Phis	6,4% Luviflex Silk® 2,0% Luviskol Plus® 0,74% AMP 50,86% Ethanol 40,0% DME	4,0% Luviflex Silk® 5,0% Luviskol Plus® 0,46% AMP 50,54% Ethanol 40,0% DME	1,6% Luviflex Silk® 8,0% Luviskol Plus® 0,19% AMP 50,21% Ethanol 40,0% DME

	Polymere	Mischungsverhältnis 8:2	Mischungsverhältnis 1:1	Mischungsverhältnis 2:8		
:	Luviflex Silk / Luviset P.U.R.	6,4% Luviflex Silk® 2,67% Luviset P.U.R® 0,73% AMP 50,20% Ethanol 40,0% DME	4,0% Luviflex Silk® 6,67% Luviset P.U.R® 0,46% AMP 48,87% Ethanol 40,0% DME	1,6% Luviflex Silk® 10,67% Luviset P.U.R® 0,19% AMP 47,54% Ethanol 40,0% DME		
10	Luviflex Silk / Ultrahold 8	6,4% Luviflex Silk® 0,8% Ultrahold 8® 0,82% AMP 51,98% Ethanol 40,0% DME	4,0% Luviflex Silk® 2,0% Ultrahold 8® 0,66% AMP 53,34% Ethanol 40,0% DME	1,6% Luviflex Silk® 3,2% Ultrahold 8® 0,51% AMP 54,69% Ethanol 40,0% DME		
15	Luviflex Silk / Ultrahold Strong	6,4% Luviflex Silk® 0,8% Ultrahold Strong® 0,84% AMP 51,96% Ethanol 40,0% DME	4,0% Luviflex Silk® 2,0% Ultrahold Strong® 0,71% AMP 53,29% Ethanol 40,0% DME	1,6% Luviflex Silk® 3,2% Ultrahold Strong® 0,59% AMP 54,61% Ethanol 40,0% DME		
20	Luviflex Silk / Luviset CA66		4,0% Luviflex Silk® 2,0% Luviset CA66® 0,69% AMP 53,31% Ethanol 40,0% DME	1,6% Luviflex Silk® 3,2% Luviset CA66® 0,53% AMP 54,67% Ethanol 40,0% DME		
25	Luviflex Silk / Luviset CAN	6,4% Luviflex Silk® 0,8% Luviset CAN® 0,82% AMP 51,98% Ethanol 40,0% DME	4,0% Luviflex Silk® 2,0% Luviset CAN® 0,70% AMP 53,3% Ethanol 40,0% DME	1,6% Luviflex Silk® 3,2% Luviset CAN® 0,54% AMP 54,66% Ethanol 40,0% DME		
	Luviflex Silk / Amphomer	0,8% Amphomer© 0,88% AMP 51,92% Ethanol	52,87% Ethanol	1,6% Luviflex Silk® 3,2% Amphomer® 0,77% AMP 54,43% Ethanol 40,0% DME		

Beispiel 21 bis 30 Haarsprays mit Propan/Butan 3.5 bar bzw. Propan/Butan 3.5 bar mit DME-Zusatz

5		Mischungsverhältnis	Mischungsverhähnis	Mischungsverhältnis
	Polymere	8:2	1:1	2:8
		6,4% Luviflex Silk®	4,0% Luviflex Silk®	1,6% Luviflex Silk®
	Luviflex Silk /	1,6% Luviskol	4,0% Luviskoi	6,4% Luviskol
		VA37E®	VA37E®	VA37E®
		0,74% AMP	0,46% AMP	0,19% AMP
10	Luviskol VA37	51,26% Ethanol	51,54% Ethanol	51,81% Ethanol
		10,0% Pr/Bu 3.5	10,0% Pr/Bu 3.5	10,0% Pr/Bu 3.5
		(Propan/Butan 3,5 ber)	30,0% DME	30,0% DME
		30,0% DME		<u> </u>
		6,4% Luviflex Silk®	4,0% Luviflex Silk®	1,6% Luviflex Silk®
15	Luviflex Silk/	0,8% Luviskol K30®	2,0% Luviskol K30®	3,2% Luviskol K30®
	Luviskol K30	0,74% AMP	0,46% AMP	0,19% AMP
	1	52,06% Ethanol	53,54% Ethanol	55,01% Ethanol
		40,0% Pr/Bu 3.5	40,0% Pr/Bu 3.5	40,0% Pr/Bu 3.5
	{	6,4% Luviflex Silk® 2.0% Luviskol Plus®	4,0% Luviflex Silk®	1,6% Luviflex Silk®
	Luviflex Silk /	0,74% AMP	5,0% Luviskol Plus® 0,46% AMP	8,0% Luviskol Plus® 0.19% AMP
20	Luviskol Plus	50,86% Ethanol	50,54% Ethanol	50,21% Ethanol
	İ	40,0% Pr/Bu 3.5	40.0% Pr/Bu 3.5	40,0% Pr/Bu 3.5
		1-10,070111251313	4,0% Liviflex Silk®	1,6% Luviflex Silk®
25	Luviflex Silk / Luviset P.U.R.	i	6,67% Luviset P.U.R®	10,67% Luviset P.U.R®
			0,46% AMP	0,19 % AMP
		Nicht möglich	48,87% Ethanol	47,54% Ethanol
			10% Pr/Bu 3.5	15% Pr/Bu 3.5
			30,0% DME	25,0% DME
		6,4% Luviflex Silk®	4,0% Luviflex Silk®	1,6 % Luviflex Silk®
	Luviflex Silk /	0,8% Luvimer 100P®	2,0% Luvimer 100P®	3,2 % Luvimer 100P®
	Luvimer 100P	0,93% AMP	0,94% AMP	0,95 % AMP
30	Luviner 100P	51,87% Ethanol	53,06% Ethanol	54,25 % Ethanol
		40,0% Pr/Bu 3.5	40,0% Pr/Bu 3.5	40,0 % Pr/Bu 3.5
		6,4% Luvislex Silk®	4,0% Luviflex Silk®	1,6% Luviflex Silk®
	Luviflex Silk /	0,8% Ultrahold 8©	2,0% Ultrahold 8®	3,2% Ultrahold 85
	Ultrahold 8	0,82% AMP	0,66% AMP	0,51% AMP
35		51,98% Ethanol	53,34% Ethanol	54,69% Ethanol
		40,0% Pr/Bu 3.5	40,0% Pr/Bu 3.5	40,0% Pr/Bu 3.5
4		6,4% Luviflex Silk®	4,0% Luviflex Silk®	1,6% Luviflex Silk®
ſ	I maid on Cille /	0,8% Ultrahold	2,0% Ultrahold	3,2% Ultrahold
- 1	Luviflex Silk /	Strong®	Strong®	Strong®
	Ultrahold Strong	0,84% AMP	0,71% AMP	0,59% AMP
40		51,96% Ethanol	53,29% Ethanol	54,61% Ethanol
l		40,0% Pr/Bu 3.5	40,0% Pr/Bu 3.5	40,0% Pr/Bu 3.5
l		6,4% Luviflex Silk®	4,0% Luviflex Silk®	1,6% Luviflex Silks
	Luviflex Silk /	0,8% Luviset CA66®	2,0% Luviset CA66®	3,2% Luviset CA66®
ł		0,82% AMP	0,69% AMP	0,53% AMP
	Luviset CA66	51,98% Ethanol	53,31% Ethanol	54,67% Ethanol
45		10,0% Pr/Bu 3.5	10,0% Pr/Bu 3.5	10,0% Pr/Bu 3.5
Į		30,0% DME	30,0% DME	30,0% DME

	Polymere	Mischungsverhältnis 8:2	Mischungsverhältnis 1:1	Mischungsverhältnis 2:8
5	Luviflex Silk / Luviset CAN	6,4% Luviflex Silk® 0,8% Luviset CAN® 0,82% AMP 51,98% Ethanol 20,0% Pr/Bu 3.5 20,0% DME	4,0% Luviflex Silk® 2,0% Luviset CAN® 0,70% AMP 53,3% Ethanol 20,0% Pr/Bu 3.5 20,0% DME	1,6% Luvislex Silk® 3,2% Luviset CAN® 0,54% AMP 54,66% Ethanol 20,0% Pr/Bu 3.5 20,0% DME
10	Luviflex Silk / Amphomer	6,4% Luviflex Silk® 0,8% Amphomer® 0,88% AMP 51,92% Ethanol 40,0% Pr/Bu 3.5	4,0% Luviflex Silk® 2,0% Amphomer® 0,83% AMP 52,87% Ethanol 40,0% Pr/Bu 3.5	1,6% Luviflex Silk® 3,2% Amphomer® 0,77% AMP 54,43% Ethanol 40,0% Pr/Bu 3.5

Beispiel 31 bis 40 15 Pumpsprays

	Polymere	Mischungsverhältnis 8:2	Mischungsverhältnis 1:1	Mischungsverhältnis 2:8
20	Luviflex Silk / Luviskol VA37	10,85% Luviflex Silk® 2,66% Luviskol VA37E® 1,27% AMP 85,22% Ethanol	6,74% Luviflex Silk® 6,66% Luviskol VA37E® 0,79% AMP 85,81% Ethanol	2,69% Luviflex Silk® 10,64% Luviskol® VA37E 0,32% AMP 86,35% Ethanol
25	Luviflex Silk / Luviskol K30	10,85% Luviflex Silk® 1,33% Luviskol K30® 1,27% AMP 86,55% Ethanol	6,74% Luviflex Silk® 3,33% Luviskol K30® 0,79% AMP 84,14% Ethanol	2,69% Luviflex Silk® 5,32% Luviskol K30® 0,32% AMP 83,69% Ethanol
30	Luviflex Silk / Luviskol Plus	10,85% Luviflex Silk® 3,33% Luviskol Plus® 1,27% AMP 84,55% Ethanol	6,74% Luviflex Silk® 8,33% Luviskol Plus® 0,79% AMP 89,14% Ethanol	2,69% Luviflex Silk® 13,3% Luviskol Plus® 0,32% AMP 90,21% Ethanol
	Luviflex Silk / Luviset P.U.R.	10,85% Luviflex Silk® 4,43% Luviset P.U.R® 1,27% AMP 83,45% Ethanol	6,74% Luviflex Silk® 11,1% Luviset P.U.R® 0,79% AMP 81,37% Ethanol	2,69% Luviflex Silk® 17,73% Luviset P.U.R® 0,32% AMP 79,26% Ethanol
35	Luviflex Silk / Luvimer 100P	10,85% Luviflex Silk® 1,33% Luvimer 100P® 1,55% AMP 86,27% Ethanol	6,74% Luvillex Silk® 3,33% Luvimer 100P® 1,56% AMP 88,37% Ethanol	2,69% Luviflex Silk® 5,32% Luvimer 100P® 1,58% AMP 90,41% Ethanol
40	Luviflex Silk / Ultrahold 8	10,85% Luviflex Silk® 1,33% Ultrahold 8® 1,36% AMP 86,46% Ethanol	6,74% Luviflex Silk® 3,33% Ultrahold 8® 1,1 % AMP 88,83% Ethanol	2,69% Luviflex Silk® 5,32% Ultrahold 8® 0,85% AMP 91,14% Ethanol
45	Luviflex Silk / Ultrahold Strong	1,33% Ultrahold Strong® 1,4% AMP		2,69% Luviflex Silk® 5,32% Ultrahold Strong® 0,98% AMP 91,01% Ethanol

	Polymere	Mischungsverhälmis 8:2	Mischungsverhältnis 1:1	Mischungsverhältnis 2:8
5	Luviflex Silk / Luviset CA66	10,85% Luviflex Silk® 1,33% Luviset CA66® 1,36% AMP 86,46% Ethanol	6,74% Luviflex Silk® 3,33% Luviset CA66® 1,15% AMP 88,78% Ethanol	2,69% Luvislex Silk® 5,32% Luviset CA66® 0,88% AMP 91,11% Ethanol
	Luviflex Silk / Luviset CAN	10,85% Liviflex Silk® 1,33% Liviset CAN® 1,37% AMP 86,45% Ethanol	6,74% Luviflex Silk® 3,33% Luviset CAN® 1,17% AMP 88,76% Ethanol	2,69% Luviflex Silk® 5,32% Luviset CAN® 0,9% AMP 91,09% Ethanol
10	Luviflex Silk / Amphomer	1,47% AMP	6,74% Luviflex Silk® 3,33% Amphomer® 1,38% AMP 88,55% Ethanol	2,69% Luviflex Silk® 3,33% Amphomer® 1,28% AMP 92,7% Ethanol

# Beispiel 41 15 Raarspray-Formulierung auf Basis Dimethylether

```
1,00 Gew.-%
                 Luviskol K30® (BASF)
    2,92 Gew.-% Luviflex Silk® (BASF)
                 2-Amino-2-methylpropanol
    0,92 Gew.-%
20
    0,10 Gew.-%
                 Diisobutyladipate (Bsp. Crodanol DiBA von Croda
                 Oleochemicals)
    0,05 Gew.-% Isodecan
    0,10 Gew.-% Parfümöl
    0,05 Gew.-%
                 D-Panthenol USP® (BASF)
25 14,78 Gew.-% Wasser entmineralisiert
   36,08 Gew.-%
                 Ethanol
   40,00 Gew.-%
                 Dimethylether
```

#### Beispiel 42

6,80 %

0,79 % 14,20 %

A)

Haarsprayformulierungen auf Basis iso-Butan und n-Pentan

Luviflex Silk® (BASF)
2-Amino-2-methylpropanol

```
35
        2,40 %
                  n-Butan
       35,90 €
                  iso-Butan
       39,91 %
                  Ethanol
                 Ultrahold Strong® (BASF)
        3,00 %
40
        1,00 %
                 Luviflex Silk® (BASF)
                 2-Amino-2-methylpropanol
        0,48 %
        0,03 %
                 DOW Corning 190® (Dow Corning)
       14,20 %
                 n-Pentan
        2,40 %
                 n-Butan
45
       35,90 €
                 iso-Butan
       42,99 %
                 Ethanol
```

n-Pentan

```
Beispiel 43
Glanzspray
```

- 2.00 % Luviset CA66® (BASF)
- 5 2.00 % Luviflex Silk® (BASF)
  - 0,46 % 2-Amino-2-methylpropanol
  - 1,00 % DOW Corning 556 (Dow Corning)
  - 0,10 % Niacinamid
  - 0,20 % D-Panthenol USP® (BASF)
- 10 14,20 % n-Pentan
  - 35,90 % n-Butan
  - 44,14 % Ethanol

#### Beispiel 44

### 15 Haarspay VOC 80 mit HFC 152A

- 2,00 % Luviset CA66 (BASF)
- 4,80 % Luviflex Silk® (BASF)
- 0.79 % 2-Amino-2-methylpropanol
- 20-56,60 % Ethanol ...
  - 15,81 % Prapellant 152a (Bsp. Dymel 152a von DuPont)
  - 20,00 % Dimethylether

#### Beispiel 45

#### 25 Haarspray VOC 55 mit Vitaminen

- 4,80 % Luviflex Silk® (BASF)
- 3,33 % Luviset P.U.R.®
- 0,57 % 2-Amino-2-methylpropanol
- 30 0,10 % Niacinamid (Hoffmann-La Roche)
  - 0,10 % Panthenol USP® (BASF)
  - 38,83 % Wasser entmineralisiert
  - 12,27 % Ethanol
  - 40,00 % Dimethylether

35

## Beispiel 46

Sonnenschutz-Pumpspray fürs Haar

- 2,00 % Luviflex Silk® (BASP)
- 40 0,23 % 2-Amino-2-methylpropanol
  - 2,00 % Uvinul MS 40® (BASF) (Benzophenone-4)
  - 95,77 % Ethanol

```
Beispiel 47
Hair Repair
```

1,00 % Luviskol K30® (BASF)

5 4,00 % Luviflex Silk® (BASF)

0,48 % 2-Amino-2-methylpropanol

0,20 % Hydrolized Wheat Protein (Bsp. Cropesol W® von Croda, Inc.)

0,50 % D-Panthenol USP® (BASF)

10 5,00 % 1,2-Propylen GlycolUSP® (BASF)

10,00 % Ethanol.

78,82 % Wasser entmineralisiert

### Beispiel 48

## 15 Shining Gel für Haare mit UV-Schutz

Phase A	0,80 % 33,84 %	Carbopol 2001 ETD® (Goodrich) Wasser entmineralisiert
20 Phase B	5,00 % 3,00 % 3,00 % 1,00 %	Abil 200 (Goldschmidt)  Karion FP (Merck KGaA)  1.2-Propylenglycol USP® (BASF)  Cremophor RH40® (BASF)
25	q.s.	Konservierungsmittel
Phase C	50,00 % 0,50 % 2,00 % 0,23 %	Wasser entmineralisiert Uvinul P25® (BASF) (PEG-25PABA) Luviflex Silk® (BASF) 2-Amino-2-methylpropanol
Phase D	0,63 %	2-Amino-2-methylpropanol

#### Beispiel 49

## Maskara (Wimperntusche)

	Phase A	1,50 % 1,50 % 2,00 %	Cremophor A6® (BASF) Cremophor A25® (BASF) Stearinsäure (Bsp. Emersol 120® von Kenkel)
40		3,00 %	Imwitor 960 K® (Huls AG)
		3,00 %	Softisan 100® (Hüls AG)
		1,50 %	Luvigel EM® (BASF)
	1	0,00 %	Dow Corning 345® (Dow Corning)

```
52
    Phase B
                4.00 %
                            Luviflex Silk® (BASF)
                            2-Amino-2-methylpropanol
                0,46 %
                            Germal 115® (Sutton)
                0.30 %
               72,24 %
                            Wasser entmineralisiert
    Phase C
                0,50 %
                            Phenoxyethanol (Bsp. Phenoxetol® von
                            Nipa-Hardwicke)
    Beispiel 50
 10 Shampoo-Formulierung
    1,50 % Luviflex Silk® (BASF)
    0,17 % 2-Amino-methylpropanol
    0,50 % Luviskol K30® (BASF)
15 10,00 % Tego-Betaine L7
   40,00 % Texapone NSO
    0,10 % Euxyl K100
    2,00 % NaC1
   '45,73 % Wasser
20
   Beispiel 51
   Shampoo-Formulierung mit Luviquat Care®
    1,80 % Luviflex Silk® (BASF)
25 0,21 % 2-Amino-methylpropanol
    0,20 % Luviskol K30 (BASF)
    7,70 % Luviquat Care® (BASF)
```

10,00 % Tego-Betaine L7

40,00 % Texapone NSO

30 0,10 % Euxyl R 100

2,00 % NaCl

.37,99 % Wasser

#### Beispiel 51

## 35 Klarlack

- 15,0 % Nitrocellulose
  - 7.0 % Luviflex Silk® (BASF)
- 2,4 % Campher
- 40 4,5 % Palatinol A
  - 7,0 % Isopropanol
  - 8,0 % Methylacetat
  - 8,0 % Ethylacetat
  - 14.0 % Essigsäureisopropylester
- 45 34,1 % Butylacetat

```
Beispiel 52
Klarlack ohne Nitrocellulose
```

23,0 % Luviflex Silk® (BASF)

5 7,0 % Ketjenflex MH

2,4 % Campher

4,5 % Palatinol A

8,0 % Methylacetat

8.0 % Ethylacetat

10 14,0 % Essigsäureisopropylester

33,1 % Butylacetat

## Beispiel 53

VOC 55 Haarspray

15

21,50 % Wasser

35,00 % Alkohol SD 40-B

0,95 % Aminomethyl Propanol

8,00 % Luviflex® Silk

20 0,20 % D,L Panthenol

0,10 % Uvinul® MC 80 (Octyl Methoxycinnamate)

0,10 % Masil® SF 19 (Dimethicone Copolyol)

15,00 % Dimethyl Ether

20,00 % Hydrofluorocarbon 152a

25

## Beispiel 54

VOC 55 Haarspray

34,10 % Wasser

30 52,00 % Alkohol SD 40-B

0,50 % Aminomethyl Propanol

9,00 % Luviset® P.U.R. Polyurethane-1)

4,00 % Luviflex® Silk

2,00 % D,L Panthenol

35 0,10 % Uvinul® MC 80 (Octyl Methoxycinnamate)

0,10 % Masil® SF 19 (Dimethicone Copolyol)

Alle Prozentangaben in den Beispielen sind, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, Gew.-%-Angaben.

Beispiel 55

Verwendung als Filmbildner in einem Desinfektionsspray

150 g eines Polymerisates (Beispiel 5) wurden in 375 deminerali5 siertem Wasser gelöst und mit 375 g Ethanol versetzt. Anschließend wurden in dieser Polymerlösung unter Rühren 100 g Polyvinylpyrrolidon-Jod (PVP-Jod 30/06, BASF Aktiengesellschaft)
gelöst und die Zubereitung in Pumpsprayflaschen abgefüllt. Das
Desinfektionsspray zeigte sehr gute Filmeigenschaften auf der
10 Haut und wies keinen Jodverlust nach Lagerung unter Stressbedingungen (7 Tage bei 52°C) auf.

Anwendungstechnische Eigenschaften

15 Zur Messung der Biegesteifigkeit werden 3,0 gew.-%ige Lösungen der Polymere, des Polymerisates sowie der erfindungsgemäßen Zubereitungen (Polymer + Polymerisat) hergestellt.

Die Messung der Biegesteifigkeit wird an 5 bis 10 Haarsträhnen 20 (à ca. 3 g und 24 cm Länge) bei 20°C und 65 % rel. Feuchte durchgeführt.

Die gewogenen, trockenen Haarsträhnen werden in die 3 %ige Polymerlösung getaucht, wobei durch dreimaliges Eintauchen und 25 Herausnehmen eine gleichmäßige Verteilung sichergestellt wird.

Die überschüssige Filmbildnerlösung wird zwischen Daumen und Zeigefinger abgestreift und die Haarsträhnen werden anschließend durch Ausdrücken zwischen Filterpapier sorgfältig ausgedrückt. 30 Danach werden die Strähnen von Hand so geformt, daß sie einen runden Querschnitt erhalten. Bei 20°C und 65 % rel. Feuchte wird über Nacht im Klimaraum getrocknet.

Die Prüfungen wurden in einem Klimaraum bei 20°C und 65 % rel. 35 Feuchte mittels eines Zug/Druck-Prüfgerätes durchgeführt.

Die Haarsträhne wird symmetrisch auf zwei zylindrische Rollen der Probenaufnahme gelegt. Genau in der Mitte wird nun von oben mit einem abgerundetem Stempel die Strähne 40 mm durchgebogen (Brechen des Polymerfilms). Die dafür erforderliche Kraft wird mit einer Wägezelle (50 N) gemessen und in Newton angegeben.

Tabelle 1 zeigt die Werte der Biegefestigkeit der einzelnen Polymere sowie die Biegesteifigkeit der erfindungsgemäßen 25 Zubereitungen in ethanolischer Lösung, welche das Polymerisat und das weitere Polymer in unterschiedlichen Gewichtsverhältnissen enthalten (2:8; 1:1; 8:2). Als Polymerisat wurde Luviflex Silk®

WO 01/13884 PCT/EP00/0822n

55

(BASF) eingesetzt, welches eine Biegesteifigkeit von 109 cN aufweist.

Tabelle 1: Biegesteifigkeit in cN (3 Gew.-% W.S. in Ethanol abs.; 20°C und 65 % rel. Feuchte)

		Polymer alleine			❸ zu Polymer
		gireine	2:8	1:1	8:2
10	Luviskol VA 37 E	80 cN	90	95	106
	Luviset CAN	125 cN	129	133	108
	Ultrahold 8	80 cN	90	97	110
	Luviskol Plus	105 cN	120	117	116

Tabelle 2 zeigt die Werte der Biegefestigkeit der einzelnen Polymere sowie die Biegesteifigkeit der erfindungsgemäßen Zubereitungen in VOC 80 Formulierungen, welche das Polymerisat und das weitere Polymer in unterschiedlichen Gewichts-verhältnissen enthalten (2:8; 1:1; 8:2). Als Polymerisat wurde Luviflex Silk® (BASF) eingesetzt, welches eine Biegesteifigkeit in VOC 80 Formulierung von 120 cN aufweist.

Tabelle 2: Biegesteifigkeit in cN (3 Gew.-% W.S. in VOC 80; 20°C und 65 % rel. Peuchte)

25

		Polymer alleine	Verhältnis L	uviflex Silk	B zu Polymer
		arrerne	2:8	1:1	8:2
	Luviskol VA 37 E	109 cN	137	132	114
30	Luviset CA 66	112 cN	159	123	117
	Ultrahold Strong	180 cN	166	169	140
	Luviskol Plus	129 cN	172	150	126
	Luviset P.U.R.	168 cN	188	166	140
5	Amphomer	166 cN	172	152	175

Wie aus Tabellen 1 und 2 erkennbar, liegt die Biegesteifigkeit der erfindungsgemäßen Zubereitungen deutlich über der Summe der Biegesteifigkeiten der einzelnen Polymere sowohl in ethanolischer 40 Lösung als auch in VOC 80 Formulierungen.

Zur Messung der Curl Retention wurden 1,8 gew.-%ige Lösungen der Polymere, des Polymerisates sowie der erfindungsgemäßen Zubereitungen (Polymer + Polymerisat) hergestellt. Als Ver-45 gleichsprobe dienten jeweils die einzelnen weiteren Polymere bzw. das Polymerisat. Die erfindungsgemäßen Zubereitungen wurden im Gewichtsverhältnis 8:2, 1:1 und 2:8 hergestellt.

Die Messung der Curl Retention wurde wie folgt durchgeführt:

Die gewaschenen, trockenen Haarsträhnen wurden 15 Minuten bei ca. 40°C in 50 %igem Ethanol (Ethanol abs./Wasser dest. 1:1) gegeben.

Mit Daumen und Zeigefinger wurde die überschüssige Flüssigkeit herausgepresst und die Haarsträhne um ein Plexiglasrohr gewickelt. Anschließend wurden die Haarsträhnen über Nacht bei 65 bis 70°C getrocknet.

Nach 15 Minuten bei Raumtemperatur wurde das Haar abgewickelt. Ca. 5 g Haarspray (aus ca. 20 cm Abstand) wurden aufgesprüht, wobei die Locke gedreht wurde. Danach wurde sie liegend 1 Stunde bei Raumtemperatur getrocknet.

Die Locke wurde an einem Ende aufgehängt und die Lockenlänge (LO) gemessen. Die Locke wurde in eine Klimakammer (25°C, 90 % rel. Feuchte) gegeben und ihre Länge (Lt) nach 15, 30, 60 und 90 Minuten, sowie nach 2, 3, 4, 5 und 24 Stunden gemessen.

20 Die Prüfung erfolgte an mind. 5 Haarsträhnen.

Curl Retention in % = 
$$\frac{L-Lt}{L-LO}$$
 \* 100

25

10

L = Länge der Haare (15,5 cm)

LO = Länge der Haare nach dem Trocknen

Lt = Länge der Haare nach Klimabehandlung

30 Tabelle 3 zeigt die Werte für die Curl Retention der einzelnen Polymere sowie die Curl Retention der erfindungsgemäßen Zubereitungen in Ethanol, welche das Polymerisat und das weitere Polymer in unterschiedlichen Gewichtsverhältnissen enthalten (2:8; 1:1; 8:2). Als Polymerisat wurde Luviflex Silk® (BASF) 35 eingesetzt, welches eine Curl Retention von 93 % aufweist.

Tabelle 3: Curl Retention in % (1,8 Gew.-% w.S. in Ethanol abs., 25°C und 90 % rel. Feuchte)

40		Polymer alleine	Verhältnis Luviflex Silk® zu Polymer		
			2:8 -	1:1	8:2
	Luviskol VA 37 E	20 %	34	. 74	82
	Luviskol K 30	< 20 %	25	70	84
45	Luviset CAN	60 €	77	-88	84
	Luviset CA 66	20 %	65	75	70

Tabelle 4 zeigt die Werte für die Curl Retention der einzelnen Polymere sowie die Curl Retention der erfindungsgemäßen Zubereitungen in VOC 80-Formulierungen, welche das Polymerisat und das weitere Polymer in unterschiedlichen Gewichtsver-5 hältnissen enthalten (2:8; 1:1; 8:2). Als Polymerisat wurde Luviflex Silk® (BASF) eingesetzt, welches eine Curl Retention in VOC 80-Formulierung von 87 % aufweist.

Tabelle 4: Curl Retention in % (1,8 Gew.-% w.S. in VOC 80, 25°C und 90 % rel. Peuchte)

		Polymer alleine	Verhältnis Luviflex Silk® zu Polymer		
		<u></u>	2:8	1:1	8:2
	Luviskol VA 37 E	23 %	23	75	77
	Luviset CA 66	34 %	79	67	79

#### Patentansprüche

- Verwendung eines Polymerisates, erhältlich durch radikalische
   Polymerisation eines Monomerengemisches aus
  - (a) ethylenisch ungesättigten Monomeren
  - (b) polyalkylenoxid-haltigen Silikonderivaten

in pharmazeutischen Zubereitungen.

Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 als polyalkylenoxid-haltige Silikonderivate (b) solche der
 Formel I verwendet werden:

$$R^{3} = \begin{bmatrix} R^{1} \\ \dot{S}i - O \end{bmatrix}_{\mathbf{X}} \begin{bmatrix} R^{1} \\ \dot{S}i - O \end{bmatrix}_{\mathbf{Y}} \begin{bmatrix} R^{1} \\ \dot{S}i - O \end{bmatrix}_{\mathbf{Y}}$$
 (I)

20

wobei:

25 
$$R^2 = CH_3 \text{ oder}$$
  $O = O = R^4$ 

 $R^3 = CH_3 \text{ oder } R^2$ 30  $R^4 = H, CH_3,$ 

35

$$\begin{array}{c}
\begin{pmatrix}
C \\
C
\end{pmatrix}
\\
C
\end{array}$$
R<sup>6</sup>

40

R<sup>6</sup> ein organischer Rest aus 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonatgruppen enthalten kann oder, für den Fall c=0, auch das Anion einer anorganischen Säure bedeutet.

59

und wobei die Reste R<sup>1</sup> identisch oder unterschiedlich sein können, und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, aromatischer Natur oder gleich R<sup>5</sup> sind, wobei:

$$R^5 = -(CH_2)_n - O$$
 $R^4$ 

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> oder R<sup>3</sup> ein polyalkylenoxidhaltiger Rest nach obengenannter

Definition ist,

und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,
x und y ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht
des Polysiloxan-Blocks zwischen 300 und 30000 liegt,
a,b ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, daß die Summe aus a und b größer als 0 ist, und c
0 oder 1 ist.

Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß
 Formel I folgende Bedeutung besitzt:

30 
$$CH_3 = \begin{bmatrix} R^1 \\ Si - O \\ R^1 \end{bmatrix}_{X} \begin{bmatrix} R^1 \\ Si - O \\ Si - CH_3 \end{bmatrix}_{y \ CH_3}$$

wobei R<sup>1</sup> und R<sup>5</sup> die in Anspruch 2 angegebene Bedeutung besitzen.

 Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Formel I folgende Bedeutung besitzt

 $CH_{3} = \begin{bmatrix} R^{1} \\ Si-O \\ R^{1} \end{bmatrix}_{X} \begin{bmatrix} R^{1} \\ Si-O \\ Si-CH_{3} \end{bmatrix}$   $CH_{3} = \begin{bmatrix} CH_{3} \\ Si-CH_{3} \\ CH_{3} \end{bmatrix}$ 

10

wobei

 $R^1 = -CH_3$ 

 $R^{5} = -(CH_{2})_{n} - O$ 

 $R^4 = -H$ ; -COCH<sub>3</sub>, Alkyl mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

20 ...

n = 1 bis 6, insbesondere 2 bis 4

x und y ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 1000 bis 5000 liegt,

25

- a, b ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, daß die Summe aus a und b größer als 0 ist.
- Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,
   dadurch gekennzeichnet, daß (a) mindestens ein (Meth)acrylatist.
  - Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß

- (a) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
- (a1) tert.-Butylacrylat und
- 40 (a2) Methacrylsäure.

- Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, 7. dadurch gekennzeichnet, daß
  - (a) 50 bis 99,9 Gew. -% und

5

(b) 0.1 bis 50 Gew.-% betragen,

mit der Maßgabe, daß sich die Anteile zu 100 % addieren.

- Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, 10 8. dadurch gekennzeichnet, daß
  - (a1) 49,5 bis 99 Gew.-%
- 15 (a2) 0,5 bis 40 Gew.-%
  - (b) 0,5 bis 20 Gew.-%
- betragen, mit der Maßgabe, daß sich die Anteile zu 100 % 20 addieren. .
  - Verwendung eines Polymerisates nach mindestens einer der Ansprüche 1 bis 8 als Filmbildner, Überzugsmittel und/oder Bindemittel in pharmazeutischen Zubereitungen.

25

- 10. Zubereitungen, enthaltend
  - Polymerisat, erhältlich durch radikalische Polymerisation eines Monomerengemisches aus

30

- (a) ethylenisch ungesättigten Monomeren
- (b) polyalkylenoxid-haltigen Silikonderivaten
- weiteres Polymer, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet 35 wird von Polyvinylpyrrolidonen, Polyvinylcaprolactamen;

Polyurethanen:

40 Copolymeren aus Acrylsäure, Methylmethacrylat, Octylacrylamid, Butylaminoethylmethylacrylat und Hydroxypropylmethacrylat; Copolymeren aus tert.-Butylacrylat, Ethylacrylat und

Methacrylsaure:

45 Copolymeren aus Ethylacrylat und Methacrylsäure; Copolymeren aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat und Acrylsaure;

Copolymeren aus Vinylacetat und Crotonsäure und/oder (Vinyl) Neodecanoat;

Copolymeren aus Vinylacetat und/oder Vinylpropionat und N-Vinylpyrrolidon.

5

- 11. Zubereitungen, enthaltend
  - Polymerisat, erhältlich durch radikalische Polymerisation eines Monomerengemisches aus

10

- (a) ethylenisch ungesättigten Monomeren
- (b) polyalkylenoxid-haltigen Silikonderivaten
- 15 UV-Lichtschutzfilter.
  - 12. Zubereitungen nach den Ansprüchen 10 und/oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß als polyalkylenoxid-haltige Silikonderivate (b) solche der Formel I

20

$$R^{3} = \begin{bmatrix} R^{1} \\ \vdots \\ R^{1} \end{bmatrix}_{X} \begin{bmatrix} R^{1} \\ \vdots \\ R^{1} \end{bmatrix}_{V} \begin{bmatrix} R^{1} \\ \vdots \\ R^{1} \end{bmatrix}$$
 (I)

25

wobei:

30 
$$R^2 = CH_3 \text{ oder}$$
  $O = CH_3 \text{ oder}$ 

$$R^3 = CH_3 \text{ oder } R^2$$

$$R^4 = H, CH_3, \qquad \begin{array}{c} R^1 \\ -S_{i} - O \\ R^1 \end{array} \begin{array}{c} R^1 \\ R^1 \end{array}$$

40

10

15

...20

25

wobei:

(

R<sup>6</sup> ein organischer Rest aus 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, der Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonatgruppen enthalten kann oder, für den Fall c=0, auch das Anion einer anorganischen Säure bedeutet,

und wobei die Reste R<sup>1</sup> identisch oder unterschiedlich sein können, und entweder aus der Gruppe der aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen stammen, cyclische aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 3 bis 20 C-Atomen sind, aromatischer Natur oder gleich R<sup>5</sup> sind,

$$R^5 = -(CH_2)_n - O$$
 $A^4$ 

mit der Maßgabe, daß mindestens einer der Reste  $R^1$ ,  $R^2$  oder  $R^3$  ein polyalkylenoxidhaltiger Rest nach obengenannter Definition ist,

und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist, x und y ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 300 und 30000 liegt, a,b ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, daß die Summe aus a und b größer als 0 ist, und c 0 oder 1 ist,

verwendet werden.

30 13. Zubereitungen nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß Formel I folgende Bedeutung besitzt

$$CH_3 = \begin{bmatrix} R^1 \\ Si - O \end{bmatrix}_X \begin{bmatrix} R^1 \\ Si - O \end{bmatrix}_Y CH_3$$

$$CH_3 = \begin{bmatrix} R^1 \\ Si - O \end{bmatrix}_X \begin{bmatrix} R^1 \\ Si - O \end{bmatrix}_Y CH_3$$

wobei R<sup>1</sup> und R<sup>5</sup> die in Anspruch 12 angegebene Bedeutung besitzen.

14. Zubereitung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß Formel I folgende Bedeutung besitzt

 $CH_{3} = \begin{bmatrix} R^{1} \\ Si - O \end{bmatrix}_{X} \begin{bmatrix} R^{1} \\ Si - O \end{bmatrix}_{Y} CH_{3}$   $CH_{3} = \begin{bmatrix} CH_{3} \\ CH_{3} \end{bmatrix}_{Y} CH_{3}$ 

10

5

wobei

 $R^1 = -CH_3$ 

15  $R^{5} = -(CH_{2})_{n} - O = 0$ 

 $R^4 = -H$ ; -COCH<sub>3</sub>, Alkyl mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

20

n = 1 bis 6, insbesondere 2 bis 4

x und y ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 1000 bis 5000 liegt,

25

- a, b ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, daß die Summe aus a und b größer als 0 ist.
- Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 14,
   dadurch gekennzeichnet, daß (a) mindestens ein (Meth)acrylatist.
- Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß (a) ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus
  - (a1) tert.-Butylacrylat
  - (a2) Methacrylsäure.

- 17. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat erhältlich ist aus
- 5 (a) 50 bis 99,9 Gew.-% und
  - (b) 0,1 bis 50 Gew.-%

mit der Maßgabe, daß sich die Anteile zu 100 % ergänzen.

10

- 18. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß Polymerisat erhältlich ist aus
  - (a1) 49,5 bis 99 Gew.-% eines (Meth)acrylates

15

- (a2) 0,5 bis 40 Gew.-% eines weiteren (Meth)acrylates
- (b) 0,5 bis 20 Gew.-% eines Silikonderivates gemäß folgender Formel:

20

$$CH_{3} = \begin{bmatrix} R^{1} \\ Si - O \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R^{1} \\ Si - O \end{bmatrix} \begin{bmatrix} CH_{3} \\ Si - CH_{3} \end{bmatrix}$$

$$V CH_{3}$$

25

wobei

 $R^1 = -CH_3$ 

30

$$R^5 = -(CH_2)_n - O$$

35  $R^4 = -H$ ; -COCH<sub>3</sub>, Alkyl mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

n = 1 bis 6, insbesondere 2 bis 4

- x und y ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 1000 bis 5000 liegt,
  - a, b ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maß-gabe, daß die Summe aus a und b größer als 0 ist,
- mit der Maßgabe, daß sich die Anteile zu 100 % addieren.

- 19. Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 10 bis 18 in pharmazeutischen Zubereitungen.
- 20. Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem derAnsprüche 10 bis 18 in kosmetischen Zubereitungen.
  - 21. Verwendung nach Anspruch 20 in Nagelpflegemitteln.
- 22. Verwendung nach Anspruch 20 in Zubereitungen für diedekorative Kosmetik.
  - 23. Verwendung nach Anspruch 22 in Nagellacken.
- 24. Verwendung der Zubereitungen nach mindestens einem der
  15 Ansprüche 10 bis 18 als Filmbildner.
  - 25. Verwendung eines Polymerisats, erhältlich durch radikalische Polymerisation eines Monomerengemisches aus
- 20 (a1) (Meth)acrylat
  - (a2) weiteres (Meth)acrylat
  - (b) Silikonderivat gemäß folgender Formel

30

wobei

 $R^1 = -CH_3$ 

35 
$$R^5 = -(CH_2)_0 - O$$

 $R^4 = -H$ ; -COCH<sub>3</sub>, Alkyl mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>

n = 1 bis 6, insbesondere 2 bis 4

x und y ganze Zahlen derart sind, daß das Molekulargewicht des Polysiloxan-Blocks zwischen 1000 bis 5000 liegt,

45

a, b ganze Zahlen zwischen 0 und 50 sein können mit der Maßgabe, daß die Summe aus a und b größer als 0 ist,

in Zubereitungen für die dekorative Kosmetik.